

École doctorale n° 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Vincent BERTHE**

le 03 Décembre 2010

**Développement de mélanges à base de polylactide  
à durée de vie contrôlée. Etude des relations  
microstructure / propriétés / mise en œuvre**

Directeurs de thèse : **Anne BERGERET** et **Jean-Marc HAUDIN**

Co-encadrement de la thèse : **Laurent FERRY** et **Jean-Charles BENEZET**

**Jury**

<b>Mr. Luc Avérous</b>	Professeur, ECPM, Université de Strasbourg	Rapporteur
<b>Mme. Agnès Rivaton</b>	Directeur de Recherche, Université de Clermont-Ferrand	Rapporteur
<b>Mr. Stéphane Guilbert</b>	Professeur, Université de Montpellier-Supagro	Examineur
<b>Mr. Laurent Ferry</b>	Maître assistant, Ecole des Mines d'Alès	Examineur
<b>Mr. Jean-Charles Benezet</b>	Maître assistant, Ecole des Mines d'Alès	Examineur
<b>Mr. Patrick Moireau</b>	Ingénieur, OCV International, Chambéry	Examineur
<b>Mr. Hilaire Bewa</b>	Ingénieur, ADEME, Angers	Invité
<b>Mme. Anne Bergeret</b>	Professeur, Ecole des Mines d'Alès	Directeur de thèse
<b>Mr. Jean-Marc Haudin</b>	Professeur Ecole des Mines de Paris	Directeur de thèse

**T  
H  
È  
S  
E**

# THESE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE  
PARIS

Spécialité Sciences et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par

**Vincent Berthé**

Le 03 Décembre 2010

## **Développement de mélanges à base de polylactide à durée de vie contrôlée. Etude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre**

Directeurs de thèse : Anne Bergeret et Jean-Marc Haudin

Jury :

Luc Avérous  
Agnès Rivaton

Professeur, Université de Strasbourg  
Directeur de Recherche, Université de Clermont-  
Ferrand

Rapporteur  
Rapporteur

Stéphane Guilbert  
Laurent Ferry  
Jean-Charles Benezet  
Patrick Moireau  
Hilaire Bewa  
Anne Bergeret  
Jean-Marc Haudin

Professeur, Université de Montpellier  
Maître assistant, Ecole des Mines d'Alès  
Maître assistant, Ecole des Mines d'Alès  
Ingénieur, OCV International, Chambéry  
Ingénieur, ADEME, Angers  
Professeur, Ecole des Mines d'Alès  
Professeur Ecole des Mines de Paris

Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse



# Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Pôle « Matériaux Polymères Avancés » du Centre des Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès, sous la Responsabilité du Pr. Anne Bergeret également directrice de thèse. J'exprime ma gratitude aux Pr. Mireille Fouletier, Dr. Yannick Vimont et Pr. José Marie Lopez Cuesta, successivement Directeurs du Centre des Matériaux de Grande Diffusion, pour m'y avoir accueilli. Par ailleurs, je souhaite également remercier le Pr. Jean-Marc Haudin en tant que co-directeur de thèse pour son accueil chaleureux dans son Ecole Doctorale «Sciences Fondamentales et Appliquées» auprès de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Anne Bergeret, Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès, qui a dirigé cette étude, pour ses qualités humaines et sa confiance réconfortante. Ce projet ayant nécessité une grande attention de sa part, je me permets également de souligner sa disponibilité et sa patience. Ses qualités scientifiques, ainsi que ses conseils avisés m'ont permis de réaliser ce projet dans des conditions tout à fait idéales.

Je tiens à remercier, tout particulièrement les Drs. Laurent Ferry et Jean-Charles Bénézet, mes encadrants de proximité. Leurs encouragements m'ont été précieux. De plus, la collaboration autour de notre projet de recherche, dans une bonne humeur indéfectible, m'a donné l'occasion d'apprécier deux enseignants-chercheurs très compétents. Leurs connaissances scientifiques, et l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de cette étude, ont également été un réel soutien.

Je suis très reconnaissant au Directeur de Recherche CNRS Agnès Rivaton et au Pr. Luc Avérous d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'au Pr. Stéphane Guilbert d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) sous l'acronyme « COLIBIO » (Controlled Lifetime BIOcomposites). Ce projet a réuni plusieurs partenaires : les sociétés OCV Renforcement (Chambéry), pilote du projet, MateriaNova-Natiss (Belgique), Matériau Ingénierie (Alès), Yelen (Marseille) et Javaux (Maintenon) et des partenaires

académiques comme l'Ecole des Mines d'Ales, l'Institut National de Recherches Agronomiques (INRA) de Dijon et le Centre d'Etudes Atomiques (CEA) de Marcoule. La collaboration autour de ce projet a été un réel plaisir et je tiens à remercier Dr. Nicolas Pons qui a réalisé sa thèse en parallèle de la mienne, sur qui j'ai pu compter au-delà de la limite des trois années de ce projet.

Je remercie ici aussi les Drs. Patrick Moireau, Jérôme Blaizot et Adina Cretu de la société OCV Renforcement pour leur intérêt dans ce projet. Je voudrais enfin exprimer ma sympathie aux Drs. Laurent Paternostre, Fabrice Stassin, Julien Cayuela et Eric Khousakoun de la société MateriaNova-Natiss pour leur aide et leur accueil en Belgique durant les six premiers mois de ma thèse. Un grand merci également au Pr. Francois Fesquet (Matériau Ingénierie), Nicolas Vidal (Yelen), Didier Mesplé (Javaux) et Pr. Rémi Chaussod (INRA de Dijon). Ce fut pour moi un réel plaisir de travailler et d'échanger ensemble, et j'espère vous avoir fait partager « ma passion » pour les « matrices 2-2 ».

Je tiens également à remercier le Pr. Jean Coudane de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM) de la Faculté de Pharmacie de Montpellier pour son accueil dans son laboratoire, ainsi que Madame Sylvie Hunger du même laboratoire pour son aide précieuse et sa bonne humeur. Un grand merci également à Michel Berraud et Flore Bouillet de la Station d'Essai de Vieillessement Naturel de Bandol SEVNB pour leur implication dans la réalisation et l'analyse des tests de vieillissements sous UV, ainsi qu'au Dr. Sophie Rouif de la société Ionisos (Dagneux), pour la réalisation des irradiations gamma, et à Philippe Michon, de la société Symphony Plastics (Saint Maur des Fossés), pour son intérêt dans notre projet.

J'ai également une pensée toute particulière pour les stagiaires Masters ou Ingénieurs qui ont participé à cette étude et en particulier pour Sophia et Romùlo, pour leur enthousiasme et leur bonne humeur.

Je tiens également à exprimer ma sympathie et mes remerciements à l'ensemble du personnel permanent du CMGD : Sylvie, Danielle, Anne-Sophie, Claire, Aurélie, Rodolphe, Belkacem, Jean-Christophe, Laurent, Didier, Stéphane, Patrick, Pierre, Robert, Sylvain, Alain, Jean-Marie, Jacky, Benji, ... et tout particulièrement Marc Longerey pour sa disponibilité et sa grande patience devant mes caprices de « petites manip supplémentaires juste pour voir ».

Un grand merci également à tous les doctorants et ex-doctorants rencontrés et appréciés au CMGD (Madiha, Lucie, Siska, Stéphanie, Elenga, Linda, Anne, Nicolas

P., Jean-Mario, Sami, Julien, Pierre-Erwan, Ali, Mohammad, Mohammed, Nicolas C., Hossein, Nicolas C.L., Jean-Sébastien, Benjamin et bien d'autres encore....) ainsi que ceux du LGEI trop peu souvent croisés, mais tout autant appréciés (Marie, Léa, Virginie, Sandra, Nicolas L., Vincent, Denis, Frédéric ...). Ils ont su rendre mon séjour agréable et enrichissant du point de vue humain et scientifique. Mention spéciale à mes compagnons de piscine et de course à pieds (les « petits tours de récup » à la lampe frontale, où l'on finit par se perdre, me manquent déjà ...).

Je remercie également mes nombreux colocataires Alésiens qui ont su rendre mon séjour dans les Cévennes plus chaleureux (Gaëtane, Marie, Virginie, Vincent T., Damien, Yann, Sébastien C., Stéphane et Sébastien D.), ainsi que mes colocataires en Belgique (Vincent G. et Max) pour leurs conseils avisés en breuvages locaux.

Enfin, j'aimerais adresser mes remerciements à plusieurs enseignants croisés au cours de mon cursus universitaire et ingénieur, à Toulon, Montpellier et Grenoble, pour m'avoir inspiré : Dr Claude Benamou, Pr. Margueritte Rinaudo, Frédéric Marshal, Pr. Marc Lindheimer, Pr. Costantino Creton et Pr. Bernard Boutevin.

Je remercie aussi toute ma famille et particulièrement mes parents pour leur soutien.

Enfin, je souhaite remercier spécialement Amandine, qui m'a soutenu jusqu'au bout avec énormément de patience.



*"Un chercheur doit avoir conscience du peu de ce qu'il a trouvé ; mais il a le droit d'estimer que ce peu est immense".* Inquiétudes d'un biologiste, Jean Rostand

*"En science, la phrase la plus excitante que l'on peut entendre, celle qui annonce de nouvelles découvertes, ce n'est pas «eurêka» mais «c'est drôle». "* Isaac Asimov





# Sommaire

Remerciements .....	3
Sommaire.....	9
Glossaire .....	14
Introduction générale.....	15
Chapitre I. Bibliographie .....	19
I. Introduction .....	20
II. Les polymères biodégradables.....	21
II.1. Le contexte des biomatériaux .....	21
II.2. La biodégradation des polymères .....	23
II.3. Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles.....	29
II.4. Les polymères biodégradables d'origine renouvelable.....	32
II.5. Conclusion .....	37
I. Le PLA .....	37
I.1. L'acide lactique .....	38
I.2. Voies de synthèse chimique .....	38
I.3. Propriétés générales .....	42
I.4. Conclusion.....	44
II. Modulation des propriétés mécaniques.....	45
II.1. Modification des propriétés mécaniques par modifications chimiques .....	45
II.2. Modulation des propriétés mécaniques du PLA par mélange .....	50
II.3. Conclusion .....	56
III. Phénomène de dégradation du PLA et voies d'amélioration .....	57

III.1. Le paradoxe à résoudre.....	57
III.2. Dégradation par hydrolyse .....	59
III.3. Dégradation du PLA en fondu.....	68
III.4. Conclusion.....	75
IV. Conclusion.....	76
Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales .....	77
I. Introduction.....	78
II. Présentation des matériaux de base utilisés dans cette étude.....	78
II.1. Le poly-(L)-lactide.....	78
II.2. Le poly-ε-caprolactone .....	79
II.3. Le poly-butylène-succinate.....	79
II.4. Les agents de polycondensation et de réticulation sous rayons gamma .....	81
II.5. Les modifiants au choc .....	84
II.6. Les catalyseurs d'oxydation.....	86
II.7. Dénomination des différents matériaux .....	86
III. Elaboration des matériaux .....	88
III.1. Extrusion.....	89
III.2. Moulage par injection.....	92
III.3. Calandrage.....	93
III.4. Conditions de préparation des échantillons.....	94
III.5. Modifications chimiques en masse par rayonnement gamma (γ)....	102
Chapitre III. Etude de l'amélioration de la tenue au choc de matrices à base de PLA	107
I. Cadre de l'étude et méthodologie .....	108
II. Etude et amélioration de la tenue au choc de mélanges non réactifs à base de PLA.....	109
II.1. Mélanges à base de modifiant au choc .....	109

II.2. Mélanges non compatibilisés à base de PBS et de PεCL .....	120
III. Etude et amélioration de la tenue au choc de mélanges réactifs à base de PLA .....	158
III.1. Mélanges PLA/PεCL en présence d'agents de polycondensation...	158
III.2. Mélanges PLA/PεCL irradié par des rayons gamma en présence de monomères photo-réticulants .....	175
IV. Conclusion sur l'amélioration de la résilience du PLA.....	188
Chapitre IV. Etude du vieillissement hygrothermique de mélanges à base de PLA	191
I. Caractérisation du vieillissement hygrothermique du PLA .....	192
I.1. 1.1 Absorption d'eau .....	192
I.2. Propriétés mécaniques.....	193
I.3. Suivi des masses moléculaires moyennes .....	197
I.4. Taux de cristallinité.....	200
I.5. Conclusion.....	201
II. Caractérisation du vieillissement hygrothermique de mélanges réactifs à base PLA .....	202
II.1. Etude du vieillissement hygrothermique de mélanges réactifs à base d'agents de polycondensation .....	202
II.2. Etude du vieillissement hygrothermique du PLA irradié sous rayons gamma en présence de monomères photo-réticulants.....	206
II.3. Conclusion sur l'amélioration de la tenue à l'eau du PLA par réticulation.....	215
III. Caractérisation du vieillissement hygrothermique de mélanges polymères à base de PLA.....	216
III.1. Etude du vieillissement hygrothermique d'un mélange PLA / modifiant au choc .....	216
III.2. Etude d'un mélange polymère PLA/PBS .....	221

III.3. Etude du vieillissement hygrothermique d'un mélange PLA/PεCL .....	229
IV. Conclusion générale .....	249
Chapitre V. Etude du vieillissement accéléré de mélanges à base de polyesters : contrôle de la fragmentation.....	253
I. Cadre de l'étude et méthodologie .....	254
II. Matériaux et mise en oeuvre .....	255
II.1. Matériaux utilisés.....	255
II.2. Caractérisation des matériaux avant vieillissement .....	255
III. Vieillissement thermique, photo-vieillissement et vieillissement hydrolytique de films à base de PLA .....	257
III.1. Introduction .....	257
III.2. Vieillissement thermique.....	257
III.3. Photo-vieillissement accéléré à sec .....	272
III.4. Photo-vieillissement humide .....	291
III.5. Proposition de mécanismes réactionnels pour les réactions d'oxydation du PLA .....	308
III.6. Conclusion.....	313
III.7. Ouverture .....	316
Conclusions générales .....	317
Perspectives de recherche.....	321
En ouverture, il paraît intéressant de compléter ces manipulations par des mesures de biodégradation et d'écotoxicité à court et long terme de l'ensemble des mélanges mis au point. ....	321
Références bibliographiques .....	323
Colloques et Publications .....	351
IV. Congrès nationaux et journées techniques .....	351
V. Congrès internationaux.....	352

VI. Publications .....	352
VII. Publication en cours de rédaction .....	352
Chapitre VI. Annexes .....	353
ANNEXE 1.....	355
ANNEXE 2 :.....	359
ANNEXE 3 :.....	369
I. Techniques de caractérisation chimique .....	369
I.1. Chromatographie par perméation de gel ou d'exclusion stérique (CES) .....	369
I.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	371
I.3. Mesure de la fraction soluble .....	372
II. Techniques de caractérisation mécanique.....	373
II.1. Traction uniaxiale .....	373
II.2. Choc Charpy .....	375
II.3. Rhéométrie rotative sur des mélanges fondus : .....	377
II.4. Analyse ThermoMécanique Dynamique (DMTA).....	379
III. Techniques de caractérisation microstructurale .....	381
III.1. Microscopie électronique à balayage .....	381
III.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	383
IV. Techniques de vieillissement des matériaux .....	384
IV.1. Test hygrothermique en humidité relative .....	385
IV.2. Test de vieillissement sous rayonnement photochimique .....	387

# Glossaire

ABS : acrylonitrile-butadiène-styrène	PHB : polyhydroxybutyrate
E' : module dynamique de conservation en traction	PHB/PHH : mélange polyhydroxybutyrate polyhydroxyhexanoate
E'' : module dynamique de perte en traction	PHBV : polyhydroxybutyrate-co-valérate
G' : module dynamique de conservation en cisaillement	PHO : poly(3-hydroxyoctanoate)
G'' : module dynamique de conservation en cisaillement	PI : polyisoprène
LDI : di-isocyanate de lysine	PMMA : polyméthacrylate-de-méthyle
LDI : tri-isocyanate de lysine	PMMA-g-PB : polyméthacrylate-g-polybutadiène
PLA : poly-L-lactide	PP : poly-propylène
PA11 : polyamide 11	PPC : polypropylène carbonate
PBA : poly-butylène-adipate	PPD : polyparadioxanone
PBAT : poly-butylène-adipate-téréphtalate	PPG : polypropylène-glycol
PBGA : poly1,3-butylène-co-adipate de glycol	PS : polystyrène
PBS : poly-butylène-succinate	PTAT : polytetramethylene adipate-co-terephthalate
PBT : poly-butylène-téréphtalate	PVAc : polyvinyl-acétate
PE : polyéthylène	PVC : polyvinyle de chlorure
PEA : poly-éthylène-adipate	PVOH : Polyvinyl-alcool
PEBD : polyéthylène basse densité	PεCL : poly-ε-caprolactone
PEG : poly-éthylène-glycol	SAN : poly-styrène-co-acrylonitrile
PEHD : polyéthylène haute densité	SBR : poly-styrène-co-butylène
PEP : poly(éthylène-alt-propylène)	Tan(δ) : tangente delta
PET : poly-éthylène-téréphtalate	Tcf : température de cristallisation à froid
PE-VAc : polyéthylène-co-vinyl-acétate	Tf : température de fusion
PEVOH : polyéthylène-co-vinylalcool	Tv : température de transition vitreuse
PGA : poly-glycolide	Tα : la relaxation principale en analyse thermomécanique dynamique, mesurées à partir des maximums de variation de E''
PHA : polyhydroxyalcanoate	χc : taux de cristallinité

# Introduction générale

Les matières plastiques ont acquis une position majeure dans notre environnement quotidien. Un tel degré d'intégration est la conséquence des bonnes propriétés que présentent ces matériaux. En revanche, ces matières plastiques ont des défauts inhérents à leurs qualités tels que leur durabilité conduisant à des problèmes écologiques de taille tels que la gestion des déchets. Bien que des solutions aient été mises en place, telles que le recyclage, ces dernières sont coûteuses, conduisent malheureusement à des propriétés dégradées et nécessitent la mise en place de systèmes de collecte plus efficaces. Par ailleurs, un deuxième problème lié à l'utilisation de ces matériaux est qu'ils soient majoritairement issus du pétrole, ce qui implique qu'ils représentent une source potentielle d'apport de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

L'éveil récent des populations et des autorités aux problèmes liés à l'écologie a permis la mise en place de programmes de recherche afin de résoudre cette problématique. Ainsi, de nouveaux plastiques sont actuellement en développement avec pour objectif de préserver l'environnement et de mieux gérer les ressources naturelles. L'utilisation de plastiques biodégradables, par exemple, peut résoudre partiellement le problème des déchets de matière plastique en permettant de valoriser ces derniers sous forme de compost. Les plastiques biodégradables peuvent en effet être décomposés par des systèmes biologiques avant d'être assimilés, sous forme de molécule, par la nature. Par ailleurs, une deuxième option consiste à utiliser des plastiques issus de ressources renouvelables, ces derniers présentent un net avantage sur les plastiques issus du pétrole, notamment au niveau des émissions de gaz à effet de serre et l'évolution du cycle du carbone.

Une nouvelle famille de polymères, appelés biopolymères, tels que le polylactide (PLA) ou les poly-hydroxyalkanoates (PHA), issus de ressources renouvelables (plantes, bactéries...) et totalement biodégradables, cumulent tous ces avantages. Les biopolymères les plus prometteurs sont les bio-polyesters aliphatiques dont les propriétés égalent celles des résines polymères classiques sur certains aspects et sont déjà appliqués à plusieurs domaines tels que l'emballage, ou le médical. Le PLA est le polyester aliphatique biodégradable issu de ressources renouvelables le plus disponible



à l'heure actuelle. Cependant ce biopolymère est parfois confronté à des propriétés mécaniques limitées.

Les principaux verrous actuels du PLA sont sa résilience, sa tenue à l'eau ainsi que le contrôle de sa fragmentation en fin de vie. Afin de pallier à ces manques, il est donc nécessaire d'additiver, d'élaboration des mélanges, ou des composites à partir de PLA (la contrainte principale de cette approche est alors la conservation des avantages écologiques). Plusieurs pistes de travail peuvent être identifiées, à partir d'une étude bibliographique, afin d'améliorer la résilience du PLA comme l'incorporation de modifiant au choc, ou le mélange avec des polymères de faible module de Young. La résistance à l'hydrolyse peut être améliorée par mélange avec des polymères hydrophobes ou par l'incorporation de réticulations. Enfin la fragmentation en fin de vie peut être modifiée à l'aide de catalyseurs d'oxydation.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un programme de recherche global, financé par l'ADEME et l'ANR, rassemblant 9 partenaires industriels et universitaires. L'objectif final du projet est de développer des composites à base de fibres de verre altérables et de matrices biodégradables issues de ressources renouvelables. Ces travaux de thèse s'intéressent à la mise au point d'une matrice pour ces composites. Les marchés visés sont porteurs, il s'agit de ceux des géotextiles, de l'emballage renforcé, de l'électroménager, de l'automobile, du bâtiment ainsi que de l'éolien. L'objectif est de pouvoir obtenir des composites dont la dégradabilité et la durée de vie seraient contrôlées. Cette thèse se focalise sur la mise au point d'une matrice à base de polylactide (PLA) pour ces composites. L'objectif est de parvenir à obtenir des propriétés comparables à celles de polymères de grande diffusion tels que du poly-éthylène-téréphtalate (PET), du poly-butylène-téréphtalate (PBT) et du polyamide-6-6 (PA6-6) qui présentent l'inconvénient d'être issus du pétrole (et donc de ne pas être renouvelables) et d'être non bio-dégradables. Pour ce faire, les propriétés à améliorer sont les propriétés mécaniques d'une part et la résistance au vieillissement à la vapeur d'eau d'autre part. Par ailleurs le déclenchement de la fragmentation du matériau en fin de vie est également recherchée afin d'obtenir un contrôle de sa durabilité. La principale voie d'étude choisie est celle des mélanges polymères, dont nous étudions les propriétés mécaniques et la microstructure. Par la suite leur durabilité est évaluée lors de divers tests de vieillissements climatiques, et caractérisée à l'aide du suivi des propriétés mécaniques, des masses molaires moyennes, de la prise en eau et de

la microstructure. Enfin, la catalyse de la fragmentation est évaluée à l'aide de tests de photo-vieillessement accélérés.

Les matériaux finaux devront présenter plusieurs avantages fonctionnels : faible coût énergétique, légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes, etc... et permettront de viser plusieurs marchés d'application tels que le secteur de l'automobile, le bâtiment, les composants électroniques ainsi que les équipements industriels.

En résumé, les matériaux développés dans cette étude présentent donc plusieurs avantages :

- ils proviennent majoritairement de ressources naturelles renouvelables et permettent en cela une amélioration du cycle de vie des produits
- ils permettent de réduire les quantités de déchets à recycler physiquement puisque le traitement envisagé en fin de vie consisterait en une mise en compostage de ces matériaux (ou un recyclage chimique)
- ils peuvent être mis en forme selon les mêmes techniques de préparation que les polymères de grande diffusion actuels, et permettent d'atteindre les mêmes propriétés mécaniques.

L'objectif de la thèse est de développer un mélange à base de PLA présentant des propriétés écologiques, mécaniques et dont la dégradabilité serait contrôlée.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en un état de l'art des recherches sur le PLA ainsi qu'une présentation générale des principaux polymères biodégradables. Les principaux résultats visant à améliorer les propriétés mécaniques (baisse du module de Young et augmentation de la résilience) ainsi que les propriétés d'hydrolyse de ces matériaux sont détaillées, de plus la littérature concernant l'étude de la résistance au photo-vieillessement de ce matériau est également synthétisée.

Dans le deuxième chapitre, les matériaux et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude sont présentées. Les trois chapitres suivants s'attachent à identifier les mélanges à base de PLA pouvant présenter des propriétés améliorées. Afin de développer des mélanges à forte résilience, le troisième chapitre étudie tout d'abord les propriétés mécaniques, la morphologie et les propriétés en fondu de plusieurs mélanges à base de PLA en y intégrant successivement des modifiants au choc ainsi que des polyesters aliphatiques de faible module de Young. Le quatrième chapitre caractérise la résistance à l'hydrolyse des mélanges d'intérêt identifiés au chapitre précédent. Le dernier chapitre étudie l'influence de modifiants au choc et

d'agents de polycondensation sur la résistance au photo-vieillissement et utilise un catalyseur d'oxydation afin de contrôler l'étape de fragmentation de ces matériaux. Le manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation de plusieurs perspectives de recherche.

# **Chapitre I. Bibliographie**

# **I. Introduction**

De nouveaux plastiques sont actuellement en développement. L'éveil des populations et des autorités aux problèmes liés à l'écologie stimule la recherche de nouvelles solutions pour préserver l'environnement et mieux gérer les ressources naturelles.

Les matières plastiques ont acquis une position majeure dans la vie moderne. Un tel degré d'intégration est la conséquence des qualités très intéressantes que présentent ces matériaux. En revanche, ces matières plastiques ont des défauts inhérents à leurs qualités. En effet, les moyens de valorisation existants conduisent in fine au stade de déchet ultime. Le recyclage est délicat, coûteux et limité. De surcroît, si les déchets peuvent être collectés de manière appropriée, ce qui n'est malheureusement pas assez le cas, leur valorisation énergétique n'est rendue possible que via l'incinération. Cette option n'est pas complètement satisfaisante dans la mesure où elle représente un fort potentiel de libération de gaz à effet de serre.

Une alternative consiste à concevoir des polymères biodégradables (terme qui sera défini plus en détail dans la suite). Cette option résout partiellement le problème des déchets de matière plastique. Ces matériaux sont aujourd'hui disponibles et sont soit pétro-sourcées, soit issues de ressources renouvelables. Notons que l'appellation bio-plastiques, fréquemment utilisée, s'applique indifféremment à des matériaux issus de ressources renouvelables ou des matériaux biodégradables. De nombreuses études du cycle de vie de matériaux montrent la supériorité écologique des matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables par rapport aux autres familles de plastiques (*Amass, 1998*). En effet, l'un de leurs avantages est de permettre de ne pas trop altérer le cycle des gaz à effet de serre.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un programme de recherche global visant à développer des composites qui soient à la fois biodégradables et majoritairement issus de ressources renouvelables. Les propriétés à améliorer sont de trois types, les propriétés mécaniques d'une part, la résistance au vieillissement à la vapeur d'eau d'autre part, et enfin, le contrôle de la fragmentation. Les composites finaux doivent disposer de nombreux avantages fonctionnels : faible coût énergétique, légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de formes, etc... Les marchés d'application visés sont le secteur de l'automobile, le bâtiment, les composants électroniques ainsi que les équipements industriels.

Cette partie bibliographique traite de plusieurs domaines spécifiques, c'est pourquoi, pour en simplifier la lecture, seules les descriptions des composants des mélanges étudiés sont présentées : le polylactide (PLA), le poly- $\epsilon$ -caprolactone (P $\epsilon$ CL) et le polybutylène-succinate (PBS). Une liste non exhaustive des principaux polymères biodégradables est dressée. Le polylactide est décrit en détaillant les différentes voies de synthèse chimique, ses principales propriétés mécaniques et thermiques et l'étude de son vieillissement à l'hydrolyse, à l'oxydation et au photo-vieillissement par rayonnement ultra-violet. Par ailleurs, l'amélioration de la résilience du PLA est également abordée. Enfin, une introduction générale sur l'aspect de la biodégradation de ces matériaux est réalisée.

## **II. Les polymères biodégradables**

### **II.1. Le contexte des biomatériaux**

Le développement de nouveaux grades de polyesters s'inscrit dans celui des « bio-polymères » et plus généralement des « bio-matériaux ». Le terme bio-polymère englobe aujourd'hui à la fois des polymères « issus de ressources renouvelables » et des polymères dits « biodégradables ». Le premier aspect est défini par une norme (*ASTM*, 2005). Cette dernière est basée sur une méthode de mesure du taux de carbone issu de la biomasse. Les termes « biosourcé », ou « issu de ressources naturelles », ou encore « issu de ressources renouvelables » s'appliquent aux polymères dont la majorité des constituants proviennent de la biomasse. La source peut être végétale ou animale. Ce terme s'applique aussi bien aux polymères directement extraits de la biomasse (amidon, chitine, PHA) qu'à ceux obtenus par polymérisation d'un monomère naturel (PLA). Il ne garantit pas la biodégradabilité du matériau.

Les matériaux issus de ressources renouvelables ont été étudiés de façon intensive ces 20 dernières années, et ce pour deux raisons. Tout d'abord la prise de conscience générale de l'épuisement des stocks de pétrole, dont sont issus la majorité des plastiques de commodité, a motivé la recherche de sources alternatives pour ces matériaux. Par ailleurs, les attentes de la société moderne vis-à-vis des matériaux plastiques ont évolué face aux problèmes environnementaux que posent ces composés (notamment la gestion des déchets).

En l'espace de quelques dizaines d'années, l'abondance du pétrole alliée à la relative inertie chimique des produits qui en sont issus, a été désastreuse pour le développement des polymères naturels. Cependant ces matériaux sont de nouveau étudiés avec intérêt tant pour l'amélioration de leur propriétés que pour l'amélioration de leur impact écologique. Le terme « biodégradable » doit être défini. Dans un premier temps, on peut retenir qu'un polymère biodégradable est un polymère dans lequel la dégradation est, au moins partiellement, gouvernée par un système biologique (*Amass, 1998*). Cette définition est toutefois ambiguë. En effet, elle ne pose pas d'échelle de temps, et pourrait donc correspondre à tous les polymères existants, puisque ces derniers vieillissent et s'oxydent. De plus, l'étape de bio-assimilation, qui consiste en l'absorption des produits de dégradation par les microorganismes, n'est pas abordée. Dans le cadre de cette étude, un seul aspect de la biodégradation est évoqué : il s'agit de la « compostabilité ». Pour ce faire, nous nous référons à la norme européenne actuellement en vigueur définissant la compostabilité (*EN-13432, 2000*). Cette dernière assure que les produits soient biodégradables, qu'ils se désintègrent à 65 °C et 100 % d'humidité relative et qu'ils n'aient pas d'effets négatifs sur le processus de transformation et sur la composition finale d'un compost (par exemple effet écotoxicologique à court terme). D'autre part, cette norme donne des exigences sur les constituants (fluor, métaux lourds ...) et standardise des méthodes de test. Cette norme n'est cependant applicable qu'aux emballages à l'heure actuelle.

De plus, il faut noter que le terme compostable n'implique en rien que des matériaux soient "bio-dégradables" dans la nature (c'est-à-dire qu'ils puissent disparaître en étant simplement enterrés par exemple). En effet, pour qu'un matériau se composte, des températures élevées (60-70 °C), une forte hygrométrie (50-90 %) et des concentrations importantes en microorganismes, sont nécessaires. Or ces conditions sont extrêmement rares dans la nature. Ainsi, une filière de récupération appropriée devrait être mise en place afin que ces matériaux puissent être recyclés ou traités dans des composteurs industriels.

Le PLA, qui est au centre de cette étude, présente les deux aspects développés ci-dessus, puisqu'il est issu de ressources renouvelables mais également compostable. De plus, il faut noter que les polyesters aliphatiques, ont, de façon générale, un fort potentiel de développement devant eux (*Amass, 1998*). Il est ainsi permis d'imaginer la substitution à court terme de résines polymères classiques par ces nouveaux matériaux. Cependant, à l'heure actuelle, les propriétés mécaniques, la résistance au vieillissement

et la tenue à l'eau du PLA nécessitent d'être améliorées pour répondre aux besoins des principaux marchés industriels. Cette étude se propose d'atteindre cet objectif par le mélange ou par additivation.

Dans la suite, les polyesters aliphatiques sont présentés au sein d'une description non exhaustive des principaux matériaux biodégradables. Deux grandes familles de polymères biodégradables sont ensuite décrites : les polymères issus du pétrole et les polymères issus de ressources renouvelables dans lesquelles plusieurs sous-familles sont distinguées.

Un certain nombre de polymères ne sont cependant pas décrits, dans un souci de concision. Ainsi, les mélanges polymères synthétiques/bio-polymères ou encore les familles émergentes de polymères bio-sourcés non biodégradables tels que certains types de polyoléfines ou les polyamides sont exclus de cet état de l'art.

Dans la suite le concept de biodégradation est développé et les mécanismes impliqués dans les processus de biodégradation sont brièvement décrits. De plus, les différents labels et normes utilisés, notamment pour le compostage, sont énumérés.

## **II.2. La biodégradation des polymères**

### **II.2.1. Introduction**

Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN), le terme **dégradation** rassemble les caractéristiques suivantes « Un matériau est considéré comme dégradable dans certaines conditions s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée ». La notion de **biodégradation** est elle un peu plus précise, et est définie comme étant « un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau ».

Cependant, la définition de la biodégradation selon la norme EN 13-432 précise que ce processus doit nécessairement contenir trois étapes fondamentales successives et/ou concomitantes qui sont la fragmentation, la bio-assimilation et la minéralisation. La **fragmentation** du matériau correspond à des observations et des mesures physico-chimiques. En effet, le matériau se désagrège peu à peu sous l'effet de la diminution de la longueur des chaînes. Cette dégradation peut être issue principalement de deux phénomènes : l'hydrolyse ou l'oxydation. Notons qu'il est communément admis que la



désintégration correspond à une fracture du matériau en petits fragments dont environ 90% en masse a une granulométrie inférieure à 2 mm (*EN-13432, 2000*). **La bio-assimilation** des produits est plus complexe dans la mesure où elle fait intervenir des organismes vivants. Des micro-organismes (faune et/ou flore), utilisent le matériau fragmenté comme nutriment et l'incorporent par voies métaboliques. Dans cette étape, il a été montré que les produits de dégradation des polymères devaient être suffisamment fonctionnalisés et de faible masse moléculaire pour pouvoir être assimilés par ces organismes spécifiques (*Müller, 2004*). **La minéralisation**, correspond à la transformation des composés assimilés par des micro-organismes. Selon les conditions de minéralisation, les produits obtenus diffèrent. On obtient de l'eau et du dioxyde de carbone dans des conditions aérobies alors que des conditions anaérobies conduisent à de l'eau et du méthane.

En résumé la « biodégradabilité » se définit comme l'aptitude d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne. Ceci transforme progressivement sa structure pour aboutir finalement à une conversion en CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, chaleur, résidus minéraux éventuels, et intervenir dans une réorganisation de la biomasse (*Calmon-Decriaud, 1998; Lenz, 1993*).

Il faut cependant remarquer l'absence de deux notions dans cette définition : d'une part, **la durée** propre à chacune de ces étapes et d'autre part **l'écotoxicité** des produits de dégradation obtenus. Ces deux éléments sont pris en compte uniquement par les normes qui standardisent les conditions de traitement de fin de vie des plastiques. Concernant l'aspect de la cinétique de biodégradation, la référence, généralement considérée, est le temps de biodégradation de la cellulose (un grade synthétique). Dans la suite, les principaux facteurs affectant l'étape de biodégradation sont listés.

## II.2.2. Effets de la structure chimique des polymères et mécanismes mis en jeu

De nombreux polymères d'origine naturelle (cellulose, protéines, ...) sont généralement dégradés par hydrolyse biologique, puis par oxydation biologique dans une deuxième étape. La biodégradabilité de certains polymères synthétiques trouve son origine dans les mêmes mécanismes. La grande majorité des catalyses enzymatiques se produit en milieu aqueux. En effet, ces polymères contiennent des groupements polaires, donc solubles dans l'eau, qui sont hydrolysables. Ces groupements polaires

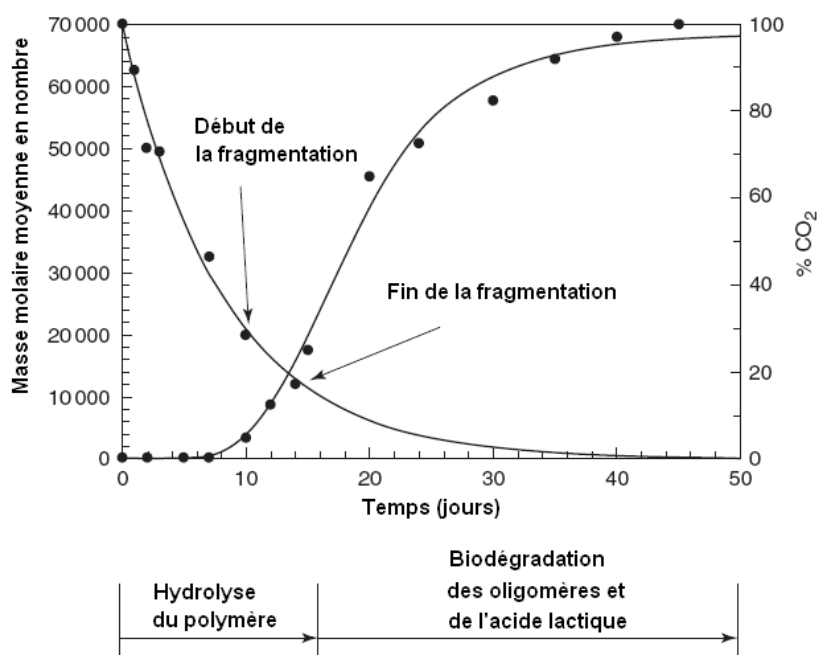
font soit initialement partie de la structure chimique du polymère, soit ils sont issus de la dégradation de ce dernier (acides, hydroxydes ...). Par exemple, les liaisons esters, urées, amides et uréthanes sont susceptibles d'être biodégradées par les microorganismes et par hydrolyse enzymatique (*Müller, 2004*). Dans le cas des polyesters aliphatiques synthétiques, la structure chimique présente de nombreux groupements hydrolysables (*Müller, 2004*). Dans le cas des produits de dégradation de films de polyoléfines, plusieurs études suggèrent qu'un prétraitement oxydatif favorise la dégradation (*Bonhomme, 2003*). L'assimilation des produits d'oxydation par les micro-organismes devient alors possible en raison de l'apparition de courtes chaînes polaires (*Albertsson, 1987*). Pour un polyéthylène thermo oxydé, un taux de 60% de dégradation au bout de 180 jours peut-être être atteint (*Jakubowicz, 2003*). De plus, dans ces conditions de vieillissement, le polyéthylène présente une étape de minéralisation (formation d'eau et de dioxyde de carbone). Cependant, d'autres auteurs démontrent que de telles valeurs de biodégradation ne peuvent être atteintes en conditions réelles de vieillissement. Ils remettent ainsi en cause l'utilisation de chambre de vieillissement accéléré (*Feuilloley, 2005*).

La dégradation biotique du PLA a été très largement traitée dans la littérature (*Zhang, 2004; Södergard, 2002; Amass, 1998*). La biodégradation des polymères et copolymères à base d'acide lactique pour des applications médicales (implants chirurgicaux) ont été étudiées in vivo et in vitro (*Ramakrishna, 2001*) et dans divers systèmes biologiques (*Ramakrishna, 2001*). Les études in-vitro ont particulièrement insisté sur l'effet du pH afin de pouvoir prévoir les temps de vies in-vivo de matériaux à base de PLA (*Auras, 1998*). Des enzymes telles la protéinase K, ou la pronase, ont été testées in vivo pour hydrolyser le PLA, bien que ces dernières ne puissent diffuser dans les parties cristallines pour les attaquer. Peu de dégradation enzymatique se produit au début du processus d'hydrolyse, puis des cavités formées par fragmentation permettent de rendre accessible l'ensemble des phases aux enzymes (*Ramakrishna, 2001*). En compostage le PLA se dégrade selon un mécanisme en plusieurs étapes (Figure I.1) faisant intervenir différents mécanismes (*Auras, 1998*). Tout d'abord on distingue l'étape de fragmentation majoritairement assurée par l'hydrolyse abiotique (c'est-à-dire en l'absence de tout micro-organisme): les coupures aléatoires de chaînes conduisent à une réduction de la masse molaire. Puis, les oligomères diffusent à l'extérieur de la matrice de PLA et sont attaqués par les micro-organismes (mécanisme biotique). La

biodégradation de ces micro-organismes produit du  $\text{CO}_2$ , de l'eau et enrichi l'humus (par minéralisation) (Hakkarainen, 2000).

La mobilité des chaînes de polymère est susceptible de permettre une meilleure interaction aux sites actifs des enzymes et donc une biodégradabilité accrue (Martens, 2003). Ainsi, un polymère hautement enchevêtré, ou présentant une forte cohésion interne (polyamide, polymères incorporant de nombreux groupements aromatiques ...) présente une très faible cinétique de biodégradation.

Par ailleurs, la stéréochimie peut également influencer sur les phénomènes catalysés biologiquement. Dans le cas du PLA, une étude a démontré que le protéinase K (très répandue) a une préférence selon les types d'unités lactide d'un copolymère P(DcoL)LA. Les enchaînements LL ayant une sensibilité plus importante que les enchaînements LD (ou DL) eux-mêmes plus sensibles que les enchaînements DD (Li, 2000; Li, 2001).



**Figure I.1: Suivi de la dégradation abiotique et biotique d'un PLA durant un processus de compostage (Hartmann, 1998)**

### II.2.3. Les normes de biodégradation en vigueur

Il est nécessaire de mettre à disposition des plasturgistes de nouvelles normes sur la réelle biodégradabilité et l'écotoxicité des produits mis en circulation. En effet, le nombre de polymères pouvant être altérés par des vieillissements abiotiques ou

biotiques est croissant. La connaissance de leur réelle assimilation par des micro-organismes, ainsi que l'écotoxicité à long terme de leurs produits de dégradation sont nécessaires.

La norme la plus utilisée à l'heure actuelle est la norme NF EN 13432:2000 qui donne les exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation. Cette norme a été acceptée par décision de la commission européenne (2001/524/CE) et publiée au journal officiel de la communauté européenne. Il est à noter que les matériaux et constituants d'emballages d'origine naturelle qui n'ont pas été modifiés par des méthodes chimiques, tels que les ligno-cellulosiques, amidons ou autres sont reconnus comme biodégradables sans avoir besoin d'être soumis aux essais prévus par la norme (en fait ces derniers ne suivent pas un mécanisme de biodégradation rapide comme les polyesters aliphatiques). Ils doivent cependant être caractérisés chimiquement (identification des constituants, teneur en métaux lourds, en carbone organique, en solides secs, en solides volatiles...) et être conformes aux critères de désintégration et de qualité du compost, notamment en terme d'écotoxicité des résidus.

La norme Européenne EN 13-432 (*EN 13-432, 2000*) définit les critères à remplir pour qu'un matériau soit « compostable ». Notons que cette norme est très utilisée à l'heure actuelle mais qu'elle se limite uniquement aux films plastiques et qu'elle ne détermine l'aptitude, pour des matériaux en fin de vie, à être compostés seulement dans des conditions industrielles, et non dans des composteurs individuels. La norme EN 13-432 qui est brièvement condensée dans la suite, s'appuie sur d'autres normes préexistantes, également présentées. La norme EN 13-432 s'articule en cinq points : **la caractérisation** des composants constituant le matériau, **la fragmentation** des matériaux (dont 90% doivent atteindre une taille inférieure à 2 mm de diamètre), **la biodégradabilité ultime** des échantillons broillés (mesure de l'émission de CO<sub>2</sub>, nécessité d'atteindre 90% CO<sub>2</sub> théorique en six mois), **l'écotoxicité à court terme** (sur vers de terre et plantes vertes) et enfin **la reconnaissance** du produit final comme compost valorisable.

Les tests de biodégradabilité et d'écotoxicité sont presque tous encadrés par des normes qui peuvent être internationales (ISO), européennes (EN), américaines (ASTM) ou Françaises (par ex NF, NBN, ...). De telles normes sont indispensables afin de « mettre de l'ordre » dans l'utilisation abusive du terme biodégradable à des fins

publicitaires. De plus, la mise en place de ces procédures permet d'assurer une homogénéité et une comparabilité des résultats obtenus. Elles permettent également de garantir que les nouveaux matériaux mis sur les marchés répondent à des critères écotoxicologiques notamment, qu'elle que soit leur provenance. Les normes concernant la biodégradation les plus utilisées à l'heure actuelle sont celles aux quelles la norme Européenne EN 13-432 fait référence. Il s'agit des normes ISO 846 : 1997, ISO 14855 : 1999, ISO 14852 : 1999 et NF-U52-001.

**La norme ISO 846 : 1997** intitulée « Plastiques – Evaluation de l'action des micro-organismes » (*ISO, 1997*) précise les méthodes à utiliser pour déterminer la détérioration des plastiques exposés à l'action de champignons et de bactéries. Ce document ne détermine pas la biodégradabilité de ces matériaux mais précise des conditions standards (température et humidité) d'exposition à des souches fongiques et bactériennes. La mesure de la dégradation des matériaux est ensuite réalisée par examen visuel, variation de masse ou d'autres propriétés physiques.

**La norme ISO 14855 : 1999**, intitulée « Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage –Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré » (*ISO, 1999*) prescrit deux méthodes d'évaluation de la biodégradabilité. D'une part, cette norme précise la biodégradabilité aérobie ultime des plastiques à partir de composés organiques (en conditions contrôlées de compostage c'est-à-dire de la nature de l'inoculum, de température, d'humidité et d'aération) et, d'autre part elle précise également la mesure de la désintégration de l'échantillon en fin de l'essai. L'avantage de cette méthode est de représenter au mieux des conditions de compostage industrielles (aérobies). Cette méthode est basée sur la mesure du CO<sub>2</sub> libéré lors de l'étape de biodégradation ultime.

**La norme ISO 14852 : 2004** intitulée « Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré » (*ISO, 2004*) décrit l'évaluation du taux de biodégradabilité aérobie de matériaux plastiques (additivés). Cette méthode est également basée sur la mesure du CO<sub>2</sub> libéré lors de l'étape de biodégradation ultime. Les conditions sont également contrôlées, tout comme dans la norme précédente, mais il s'agit d'un milieu qui n'est pas naturel, où un inoculum issu de boues activées est exposé au matériau dans

des conditions de laboratoire. La méthode permet d'affiner l'évaluation de la biodégradabilité par le calcul d'un bilan de carbone.

**La norme NF U52-001** intitulée « Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture : produits de paillage. Exigences et méthodes d'essai » liste les exigences que doivent remplir des matériaux biodégradables afin de pouvoir être appliqués comme films de paillage (non tissés...). Une classification en fonction des durées de vie des matériaux dans les sols est réalisée, ainsi que les méthodes à mettre en œuvre pour y parvenir. Il faut noter que ces matériaux sont destinés à être incorporés dans les sols ou à être compostés, après utilisation.

### **II.3. Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles**

Il existe un certain nombre de polymères biodégradables qui sont obtenus à partir du pétrole. On dit alors que la source de carbone de ces matériaux est d'origine fossile, par distinction avec les polymères naturels dont on dit qu'ils sont issus de ressources renouvelables. De nombreuses études ont étudié la biodégradation de tels matériaux et ont mis en évidence l'existence d'une relation entre leur structure chimique et l'origine de cette biodégradation, propriété dont on croyait initialement qu'elle était réservée à certains matériaux naturels (*Hirosmatsu, 2000*). Ces études ont démontré que la biodégradation de ces polymères synthétiques trouve son origine dans leurs structures chimiques qui se rapprochent de celles des matériaux naturels dont certaines populations microbiennes peuvent produire des enzymes capables de couper les chaînes polymères (*Steinbüchel, 1995*). Parmi ces matériaux, on distingue les polyéthers (type polyéthylène glycol), les polyuréthanes (eux même divisés en polyuréthane de type polyester et de type polyéther), les polyamides, les polyvinyliques (le polyvinyl- alcool qui est le seul polymère vinylique de haute masse moléculaire biodégradable (*Steinbüchel, 1995; Shimao, 2001*) et les polyesters (par exemple, le poly-ε-caprolactone et le polybutylène-succinate, ou le poly-butylène-adipate-téréphtalate...).

Notons que divers additifs ont été mis au point pour rendre biodégradables des polymères de grande diffusion, ou parfois simplement augmenter cette biodégradabilité. Pour le PVC, sa biodégradation, a été observée dans le cas de la plastification à l'aide d'esters d'acides organiques (tels que des phtalates) (*Noh, 2008; Whitney, 1996; Webb, 2000*). Il faut souligner que certaines études ont permis d'observer une croissance

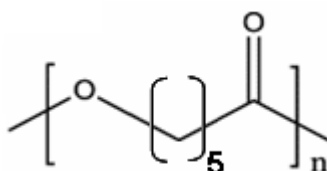
microbienne sur des oligomères à base de polymères vinyliques tels que le polystyrène (Nakamiya, 1997), le polybutadiène ou le polyacrylate (Steinbüchel, 1995).

Par ailleurs, la principale famille de polymères biodégradables issus du pétrole est celle des polyesters synthétiques biodégradables. On peut distinguer ceux dont la structure chimique est principalement constituée de groupements aliphatiques et ceux dont la structure est partiellement composée de groupements aromatiques et de groupements aliphatiques. Les polyesters aliphatiques renferment des liaisons qui peuvent être hydrolysées par des micro-organismes (Kim, 2003). On distingue par exemple, le poly- $\epsilon$ -caprolactone (P $\epsilon$ CL) qui est entièrement issue du pétrole mais biodégradable (Shimao, 2001), ainsi que le PEA ou le PBS dont le développement est d'actualité.

### II.3.1. Le poly- $\epsilon$ -caprolactone (P $\epsilon$ CL)

Le poly- $\epsilon$ -caprolactone est un polyester aliphatique formé par polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone à partir d'un alcool (ou un diol) en présence d'un catalyseur. Plusieurs fournisseurs existent tels que Pertsorp ou Union Carbide Corp. Il faut noter que ce polymère est issu de ressources pétrolières mais répond à de nombreux standard de biodégradabilité.

La structure chimique de la P $\epsilon$ CL est très peu encombrée stériquement (Figure I.2). Cette dernière, caractérisée par l'enchaînement de cinq unités méthylène séparées par un groupement ester, confère une grande mobilité aux chaînes macromoléculaires. Ainsi, la température de transition vitreuse est très basse vers -60 °C. Le contrôle du processus de synthèse de la P $\epsilon$ CL permet d'obtenir des molécules d'une grande régularité, ce qui rend le polymère hautement cristallisable. Les parties cristallines permettent le renforcement du polymère et la tenue de ses propriétés mécaniques. Le point de fusion est nettement au-dessus de la température ambiante vers 60 °C.

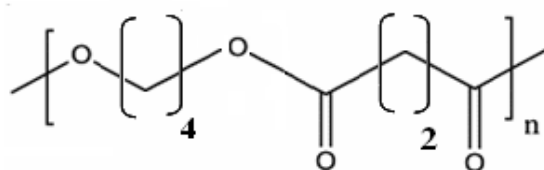


**Figure I.2: Structure chimique de la P $\epsilon$ CL**

La faible température de transition vitreuse de la P $\epsilon$ CL lui a valu d'être mélangée à de nombreux polymères (*Eastmond, 2000*). De plus, nombre de polymères présentent une certaine miscibilité ou une certaine compatibilité en mélange avec la P $\epsilon$ CL, bien que ces mélanges ne soient pas à l'équilibre thermodynamique. La miscibilité est principalement observée dans le cas d'oligomères présentant des interactions dipolaires (*Eastmond, 2000*) avec la P $\epsilon$ CL (Polychlorure de vinyle par exemple) alors que pour les molécules de hautes masses molaires, la formation in-situ d'agents de compatibilisation explique les cas où une certaine compatibilité est observée (poly-butylène-téréphtalate, polycarbonate) (*Eastmond, 2000*).

### II.3.2. Le poly-butylène-succinate (PBS)

Récemment, un nouveau type de polyester aliphatique biodégradable a été commercialisé : le poly-butylène-succinate ou PBS (Figure I.3). Ce dernier est obtenu par la polycondensation de deux monomères di-fonctionnels : le butanediol et l'acide succinique en présence de catalyseurs. Plusieurs fournisseurs existent, les principaux étant Showa High Polymers, Mitsubishi et Xinfu Pharma. Il faut savoir que ce polymère est issu de ressources pétrolières mais est pressenti pour être disponible, dans les années à venir, à base de ressources renouvelables. En effet, l'acide succinique peut être obtenu par fermentation de matières organiques. Une autre particularité est que les deux monomères peuvent avoir la même origine. En effet, le butanediol peut être obtenu par réduction de l'acide succinique. Cependant, à l'heure actuelle ce processus n'est pas encore viable industriellement, laissant présager que les premiers grades disponibles sur le marché ne seront que partiellement bio-sourcés (*Shen, 2005; Shen, 2009*). Le fait que ce polyester soit obtenu par polycondensation suggère qu'il est difficile d'obtenir de hauts taux de conversion. L'utilisation d'allongeurs de chaînes de types iso-cyanates par post-polymérisation est donc nécessaire. Dans le cas du grade commercialisé par Mitsubishi, il semblerait qu'aucun isocyanate ne soit utilisé. Par ailleurs, le grade de la société Mitsubishi contient également une faible quantité de lactate (3 % en mol) (*Yokohara, 2008*).



**Figure I.3: Structure chimique du PBS**



La biodégradation du PBS conduit à l'obtention de ces monomères le butanediol et l'acide succinique (*Anderson, 2004*). Ces produits de dégradation sont connus pour leur biodégradabilité et leur rapide hydrolyse en conditions d'humidité et de températures douces.

## **II.4. Les polymères biodégradables d'origine renouvelable**

Les polymères naturels englobent les polymères issus directement de bactéries ainsi que ceux réalisés par synthèse chimique à base de monomères le plus souvent extraits d'organismes naturels (amidon fermenté issu de plantes ...). Les polymères issus d'organismes naturels sont, soit synthétisés au cours de la croissance de plantes, soit produit afin de servir de stockage d'énergie par des micro-organismes tels que des bactéries, levure ou des champignons.

### **II.4.1. Les polymères issus de plantes**

On distingue plusieurs familles de polymères biodégradables naturels issus de plantes :

- Les polysaccharides (tels que l'amidon, la cellulose, la chitine et le chitosane)
- Les protéines
- Les polydiènes

Afin de moduler leurs propriétés, la plupart de ces composés sont modifiés ou additivés chimiquement afin d'augmenter leurs propriétés. Par exemple, l'amidon et certaines protéines permettent d'obtenir directement des matières plastiques, alors que la cellulose, ainsi que les extraits d'algues, sont utilisables comme additifs. En outre, la chitine et le chitosane sont utilisés dans le secteur médical, des textiles, de la papeterie et celui du traitement des métaux lourds (*Badot, 2009*). Ces matériaux ont en commun de présenter des structures chimiques pouvant se prêter à des attaques enzymatiques telles que l'hydrolyse et/ou de la dégradation oxydante. Dans la majorité des cas, ces deux types de dégradation sont rendues possibles par la structure chimique des matériaux qui contient des hétéroatomes (azote, oxygène ou soufre) qui perturbent la structure carbonée principale et présentent ainsi tout autant de points de clivage (*Timmins, 1994; Müller, 2004*).

**Les polysaccharides** correspondent à la famille de polymères naturels la plus importante en tonnage, et englobe l'amidon et la cellulose. Il faut savoir que l'amidon a pour principale origine les plantes supérieures telles les pommes de terre, la betterave ou les céréales par exemple, dans lesquelles l'amidon assure le rôle de réserve d'énergétique. Remarquons que l'amidon est constitué d'unités de glycopyranoses reliées par des liaisons osidiques de différents types donnant l'amylose et l'amylopectine qui sont deux principaux constituants.

**La cellulose** est synthétisée par des végétaux tels que le lin, le coton ou le bois et correspond à une répétition de glucose et de liaisons osidiques. Elle est également appliquée comme renfort dans certains types de matrices, ou modifiée chimiquement afin de pouvoir être mise en forme (comme par exemple dans l'industrie papetière) (*Dufresne, 2008*).

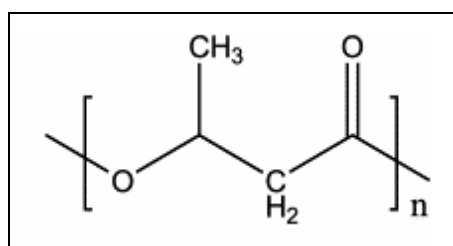
**La chitine et le chitosane.** La chitine est le deuxième polymère le plus produit dans le monde vivant derrière la cellulose. Elle est issue du squelette de crustacés ou de céphalopodes (calamars...) ou encore de la paroi des champignons (*Kumar, 2000*). On estime que 75 000 t/an de chitine pourraient être fournies par les captures de crustacés à l'échelle mondiale. Le chitosane est produit par désacétylation chimique (en milieu alcalin) ou enzymatique de la chitine. La frontière entre chitosane et chitine correspond à un taux de modification de 50% : en deçà le composé est nommé chitosane, au-delà, chitine. La chitine est généralement bien supportée par les tissus biologiques et est donc utilisée en cosmétique ou dans le traitement des brûlures. En chirurgie, il est utilisé pour les fils chirurgicaux en raison de sa résistance et de sa flexibilité. La chitine est également utilisée pour filtrer les eaux usées : elle forme des chaînes ionisables qui permettent de fixer les éléments organiques en suspension. Elle est aussi insérée dans l'alimentation industrielle (fabrication de jus). Enfin, le chitosane trouve également des applications dans le domaine de l'industrie papetière et dans le traitement des eaux (*Ryachi, 1998*).

**Les protéines et les polypeptides** correspondent à une autre famille de polymères issus de plantes (soja, maïs, blé, coton). Il s'agit entre autres de la gélatine, du collagène, de la zéine, de la caséine ou du gluten. Ces polymères sont à base d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques. Leurs principales applications se situent au niveau des emballages et des films plastiques réalisés par extrusion ou moulage (*Steinbüchel, 1995*).

La famille **des polydiènes** est principalement représentée par le caoutchouc naturel (ou polyisoprène) principalement obtenu à partir de l'hévéa mais également de certaines plantes. Ce dernier est faiblement biodégradable, mais est susceptible de subir des modifications chimiques sous l'action de certains micro-organismes spécifiques (*Heisey, 1995; Jendrossek, 1997; Linos, 2000; Bereka, 2000*). Ses principales applications sont la cosmétique et l'agro-alimentaire.

#### II.4.2. Les polymères issus de microorganismes : les polyesters aliphatiques de type polyhydroxyalkanoates

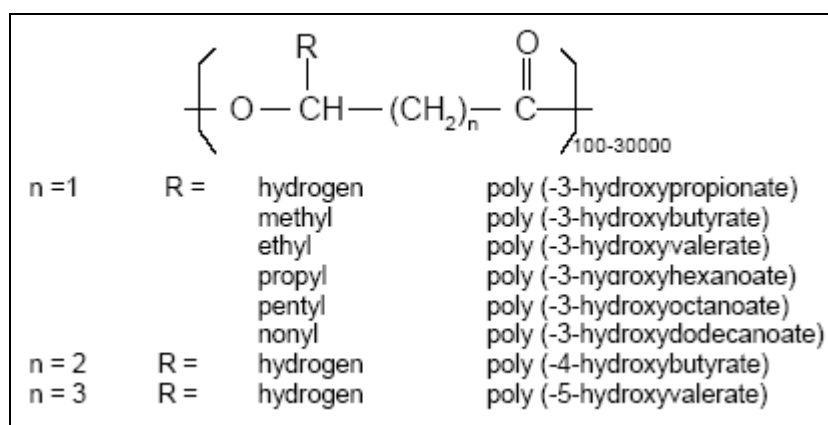
Dans la nature, un groupe spécial de polyesters aliphatiques est conçu par une grande diversité de micro-organismes capables de stocker du carbone (en guise de source d'énergie) au cours de leur processus de survie. Il s'agit de polyhydroxyalkanoates PHA (Figure I.4) (*Steinbüchel, 1995; Tirell 1996, Shima, 2001*), polyesters composés de diverses unités monomères hydroxyalkanoates dont plus d'une centaine a été recensée à ce jour (*Steinbüchel, 1995*). La polymérisation a lieu lors de ce stockage : ces polymères servent de réserve énergétique lorsque, en excès de source de carbone, des conditions de « stress » nutritif apparaissent pour certains éléments tels que l'azote, le soufre, le phosphore, le magnésium ou plus rarement, de « stress » dû à un agent toxique. L'un de ces polyesters, le PHB a été cité dans la littérature dès 1901 alors que des études détaillées ont été réalisées sur lui vers 1925 (*Lu, 2006*) (notamment par le Lemoigne).



**Figure I.4: Structure du PHB**

Durant trente années et jusqu'à il y a peu, le PHB a été étudié comme une curiosité académique, même si la crise pétrolière de 1970 a catalysé son étude et plus récemment sa commercialisation. Le problème de la fragilité du PHB a été solutionné par la réalisation de copolymères de ce dernier (selon le même processus) avec du valérate pour donner du PHBV. Ces matériaux ont, tout d'abord, été commercialisés par

la société ICI. ICI avait développé une unité pilote dans les années 80 mais l'intérêt d'un tel projet disparu lorsqu'il apparut complexe de concurrencer les propriétés du polypropylène. Monsanto, qui commercialisait depuis 1996 un copolymère PHBV sur la base des brevets d'ICI, revends ses droits à l'entreprise Metabolix en 2001 et stoppa son activité de fermentation en 2004. En 2005 Metabolix a été récompensé à plusieurs reprises pour le développement et la commercialisation d'une méthode économiquement viable de production des PHA. En parallèle, de nouvelles techniques de synthèse de ces PHA sont en cours de développement à l'heure actuelle, l'entreprise Micromidas a commencé à produire du PHB à partir de bactéries issues de centrales de retraitement d'eaux usées. Cette dernière innovation pour leur obtention laisse entrevoir de réels intérêts écologiques. De nos jours, plus de 100 types de PHA sont répertoriés dans la littérature (Figure I.5). Pourtant le principal verrou au développement économique du plus connu d'entre eux, le PHBV, reste son prix et sa faible tenue en température.



**Figure I.5: Principaux poly-hydroxy-alkanoates PHA (Shilpi, 2005)**

#### II.4.3. Les polymères polymérisés chimiquement issus de monomères naturels

On distingue trois types de matériaux dans cette famille :

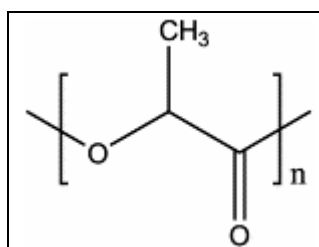
- Les polypeptides synthétiques
- Les polysaccharides modifiés
- Les polyesters aliphatiques biodégradables issus de ressources renouvelables et polymérisés par voie chimique

Notons, en guise d'introduction, que si ces matériaux sont tous intrinsèquement biodégradables, il se peut que les modifications chimiques qu'ils subissent les conduisent à devenir significativement moins biodégradables (*Quynh, 2007*).

**Les polypeptides synthétiques** sont produits par polymérisation d'acides aminés naturels. On distingue le poly(acide aspartique), la polylysine, ainsi que d'autres copolymères. Ces matériaux ont notamment rendu possible la réalisation de films multicouches bioactifs (*Okamura, 2002, Avranitoyannis, 1995*) pour applications médicales.

La famille **des polysaccharides modifiés** correspond principalement à de la cellulose modifiée chimiquement afin d'être polymérisée ainsi qu'à des chitosanes ou de la chitine acétylée. Concernant la cellulose modifiée, il est possible de former l'acétate de cellulose qui peut être moulée ou injectée sous forme de films dont la biodégradation reste relativement lente (*Shanta 2000, Slater 2004*).

Parmi **les polyesters** issus de synthèses chimiques à base de ressources renouvelables, on retient le polylactide (PLA) (*Amass, 1998*) (Figure I.6) et le polyamide11 (*Amass, 1998*) qui sont disponibles commercialement. Cependant, de nombreux polyesters sont actuellement en cours de développement. Notons que certains polyesters actuellement issus du pétrole voient leur procédé de synthèse modifié afin de pouvoir être à base de ressources renouvelables, comme c'est le cas du PET, du PVC ou du polybutylène-succinate (PBS) (*Shen, 2005; Shen, 2009*). Le PLA se situe actuellement en première ligne de l'industrie des plastiques biodégradables. Il est issu de produits agricoles et est naturellement biodégradable. Le PLA n'est pas nouveau, mais il est toujours en cours de développement, en particulier en ce qui concerne ses techniques de production, sa sensibilité à l'eau et ses propriétés mécaniques (*Amass, 1998*).



**Figure I.6: Structure chimique du poly-lactide (PLA)**

## II.5. Conclusion

La biodégradation des polymères et en particulier celle des polyesters aliphatiques a été démontrée. La distinction entre biodégradabilité et compostabilité a été réalisée. Il est important, de se référer aux normes en vigueur pour mesurer les différents aspects englobés par le terme de compostabilité (cinétique de fragmentation, d'assimilation et détermination de l'éco-toxicité à court et long terme). De plus, le fait que la majorité des normes en vigueur ne s'appliquent qu'aux emballages, implique d'être vigilant sur leurs possibles évolutions/adaptations à des pièces massiques.

Les différentes familles de polymères biodégradables ont également été présentées depuis les polymères biodégradables synthétiques jusqu'aux polymères biodégradables issus de ressources renouvelables. Le PLA est un polyester aliphatique biodégradable issu de ressources renouvelables et polymérisé par voie chimique dont les techniques de synthèses et les principales propriétés sont résumées dans la suite.

### I. Le PLA

Le PLA est un polyesters aliphatique et peut être obtenu à partir de diverses ressources renouvelables telles que le maïs ou la betterave. L'amidon extrait de ces ressources est transformé en dextrose par hydrolyse enzymatique, puis en acide lactique par fermentation. L'acide lactique obtenu sert de monomère à la polymérisation qui conduit au PLA.

L'un des arguments du PLA, en plus de sa bio-sourcabilité, est sa biodégradabilité qui, en conditions de compostage industrielles (65 °C et fort taux d'humidité relative) conduit in fine à du dioxyde de carbone et de l'eau. Le PLA est l'un des rares bio-polyesters aliphatiques disponible en quantités importantes. Ses propriétés mécaniques et thermiques ainsi que sa faible perméabilité aux gaz lui permettent de répondre aux cahiers des charges de diverses applications principalement dans le domaine du biomédical (*Schneider, 1972*). Plus récemment, le PLA a été utilisé sur d'autres marchés tels que celui des emballages et du textile, qui représentent des tonnages annuels importants. Cependant, il existe quelques limitations actuelles, telles que sa tenue à l'eau ou sa résilience qui restent améliorables afin d'assurer un plus large domaine d'application à ce polymère.

## I.1. L'acide lactique

Si l'acide lactique est connu pour être à l'origine des crampes des sportifs, c'est parce qu'il peut être généralement produit par les muscles de tous les mammifères durant la glycogénolyse. De plus, l'acide lactique est impliqué dans le cycle de Krebs (processus ultime de dégradation de métabolites, donnant du dioxyde de carbone et de l'eau). Enfin il peut aussi être facilement préparé par la fermentation de dextrose de maïs, de mélasse, de fécule de pomme de terre, de betterave, (*Kaplan, 1998*), qui en sont les principales sources d'obtention industrielles. Aujourd'hui, la méthode de production la plus courante est la fermentation, dans laquelle des amidons de maïs sont convertis en acide lactique par fermentation bactérienne en utilisant des *Lactobacillus* (*Kaplan, 1998*).

L'acide lactique existe sous deux formes énantiomères l'acide-L-lactique et l'acide-D-lactique. Mais comme pour les acides lactiques biologiques, c'est la forme énantiomérique L qui est presque exclusivement obtenue (à plus de 99,5 %). Cependant, il est possible d'obtenir du D-acide lactique à partir de souches modifiées, le D-acide lactique est même disponible commercialement, mais son coup reste encore prohibitif.

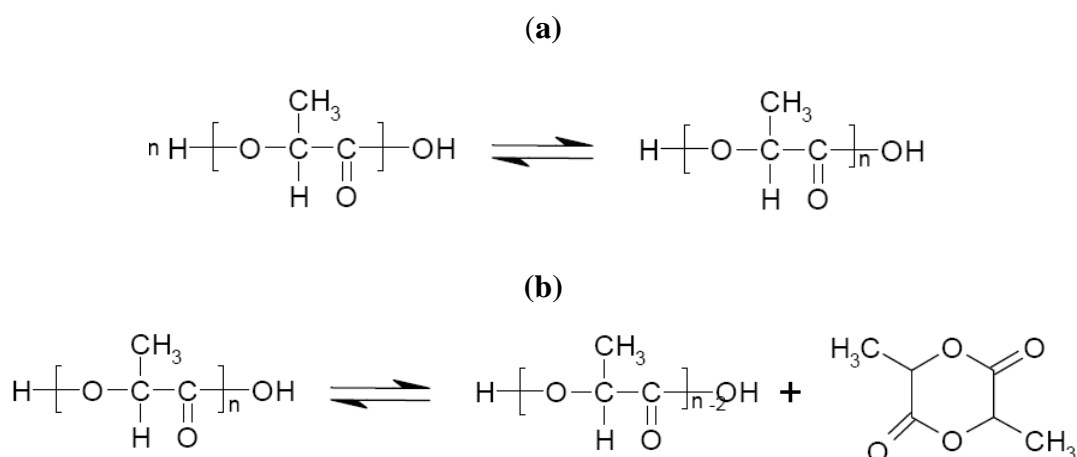
## I.2. Voies de synthèse chimique

Les premiers travaux réalisés sur la synthèse d'oligomères de PLA, réalisés par Pelouze, datent de 1845. Les premières macromolécules de PLA ont en revanche été obtenues vers 1932 (*Carothers, 1932*).

Deux méthodes de synthèse permettent d'obtenir du PLA industriellement. La plus ancienne méthode, consiste en **la polycondensation** directe d'acide lactique (Figure I.7). Les oligomères obtenus contiennent des taux équivalents des deux formes isomères L et de D (50% en fraction molaire). En revanche, la deuxième méthode disponible, **la polymérisation par ouverture de cycle du lactide**, permet d'obtenir un PLA obtenu par fermentation, contenant un fort taux d'acide-L-lactique (99,5% en fraction molaire).

Ces deux méthodes sont pourtant limitées. La synthèse par polycondensation nécessite d'atteindre des taux de conversion élevés supérieurs à 99 % pour pouvoir avoir des macromolécules ayant des propriétés mécaniques intéressantes. De plus, la pureté du monomère est souvent problématique pour cette synthèse (acide lactique

obtenu par fermentation, contenant de l'éthanol ou de l'acide acétique). Enfin, l'eau issue de la réaction de polycondensation entre une fonction acide et une fonction alcool, est susceptible de conduire à des réactions d'hydrolyse. Un procédé mis au point par Dean et Starck permet pourtant d'extraire l'eau du milieu réactionnel afin de réduire son influence néfaste (*Kim, 2002*) afin d'extraire l'eau du milieu réactionnel. Cependant, ce procédé est limité pour les forts taux de conversion, par la viscosité du milieu et ne permet pas non plus d'atteindre de très hautes masses molaires. La société Mitsui Toatsu Chemicals a breveté un procédé de distillation azéotropique permettant d'enlever l'eau au cours de l'étape d'estérification, et ainsi d'atteindre de hautes masses molaires (*Enomoto, 1994*). Quoiqu'il en soit, une réaction parasite reste possible, lors de la réaction de polycondensation, il s'agit d'une réaction secondaire de dépolymérisation (réaction inverse), où des groupements esters conduisent à des acides et des alcools. Cette réaction conduit à l'obtention d'un lactide (di-mère d'acide lactique).

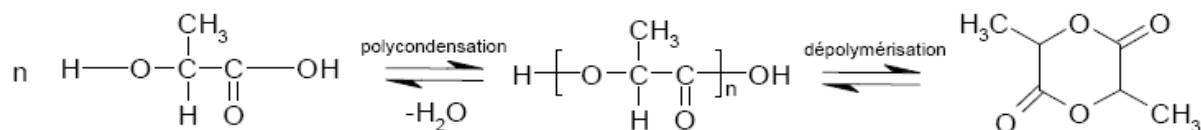


**Figure I.7:** (a) Réaction de polycondensation d'acide lactique en poly-acide lactique (b) Réaction secondaire lors de la polycondensation de l'acide lactique

La polymérisation par ouverture de cycle du lactide consiste à faire réagir le lactide en présence de catalyseurs afin d'atteindre des masses molaires élevées (*Kleine, 1959*). Le PLA est alors appelé poly-lactide (Figure I.8). Le procédé est le suivant : l'acide lactique est d'abord polymérisé sous forme d'oligomères de faible masse molaire, afin que la viscosité du milieu reste faible et que l'eau formée puisse être retirée en continu. Cet oligomère joue ensuite le rôle d'intermédiaire, puisqu'il est

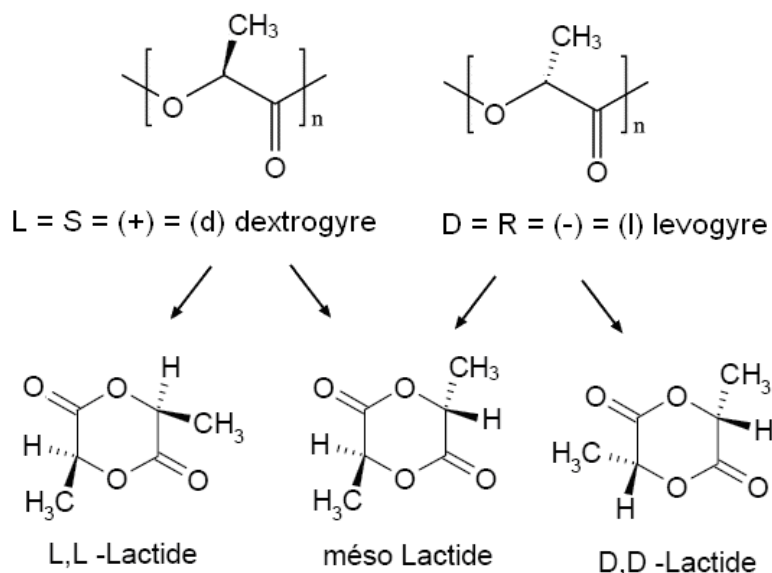


dépolymérisé en lactide selon un protocole contrôlé (température supérieure à 200 °C et faible pression inférieure à 1 mbar).



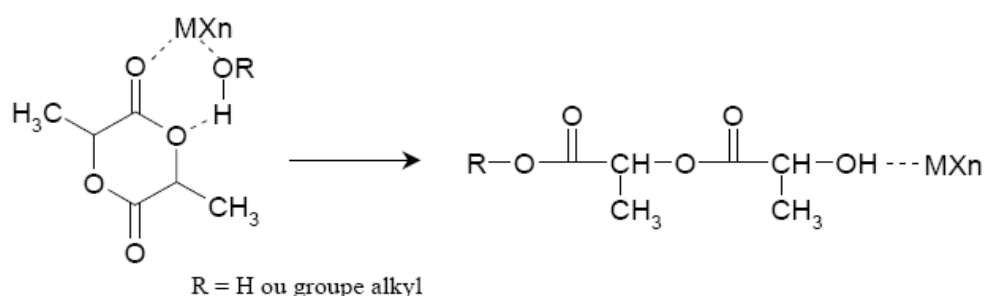
**Figure I.8: Synthèse du lactide, le dimère cyclique de l'acide lactique**

Il faut remarquer que puisque l'acide lactique existe sous deux formes stéréoisomères, le dimère obtenu à partir de deux acides lactiques peut se présenter sous trois formes énantiomériques différentes (Figure I.9). La stéréochimie des monomères du PLA suit généralement la notation de Fisher. Cependant, il faut savoir que, selon la notation de Cahn Ingold Prelog, l'acide lactique existe sous deux formes énantiomères le (S) acide lactique et le (R) acide lactique. D'autre part, la notation de Fisher, principalement utilisée par les bio-chimistes, note «L » le S acide lactique et «D » le R acide lactique. Cependant, le « (S)-L acide lactique » dévie une lumière polarisée dans le sens positif et peut à ce titre être indicé par un « d » pour dextrogyre ou par un « + ». Le schéma suivant résume l'ensemble de ces notations. Dans la suite, seule la notation de Fisher sera utilisée.

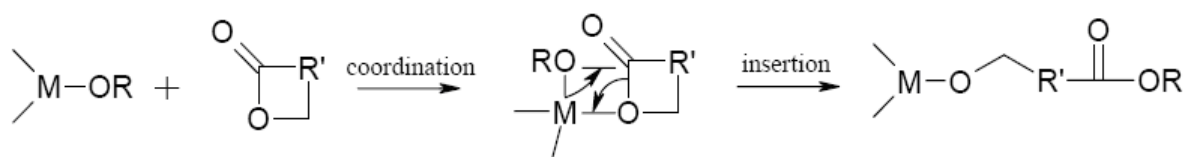


**Figure I.9: Dimérisation de l'acide lactique en lactide. Les notations des différentes appellations sont données pour les monomères à titre d'information**

La synthèse par ouverture de cycle du lactide, en présence de catalyseurs peut se faire en solution, en masse ou en émulsion (*Nieuwenhuis, 1992*). Les catalyseurs utilisés sont typiquement des complexes d'ions : étain (*Kricheldorf, 1995*), aluminium (*Kowalski, 1998*), plomb, zinc, bismuth, fer, yttrium ou zirconium. Le catalyseur le plus étudié est l'octanoate d'étain  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ . Deux types de mécanismes ont été proposés pour rendre compte de son activité dans la polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Un type de mécanisme considère que  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$  n'est ni amorceur, ni catalyseur (Figure I.10). En revanche, un deuxième type de mécanisme suggère que  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$  est co-amorceur ou catalyseur (type acide de Lewis), selon un mécanisme d'insertion coordination (Figure I.11).

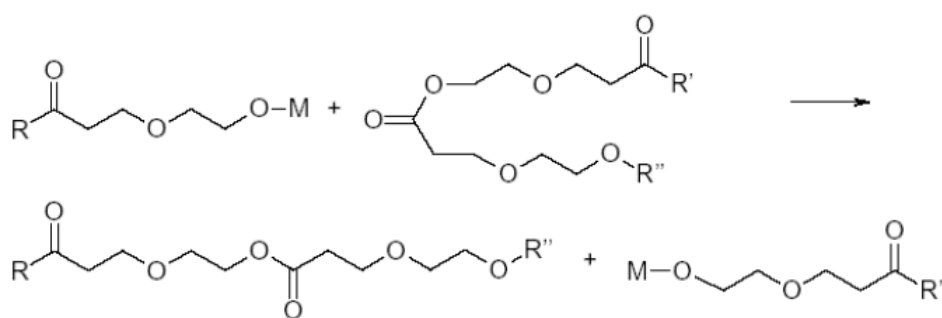


**Figure I.10 : Mécanisme communément admis pour l'insertion du lactide en présence d'un acide de Lewis**

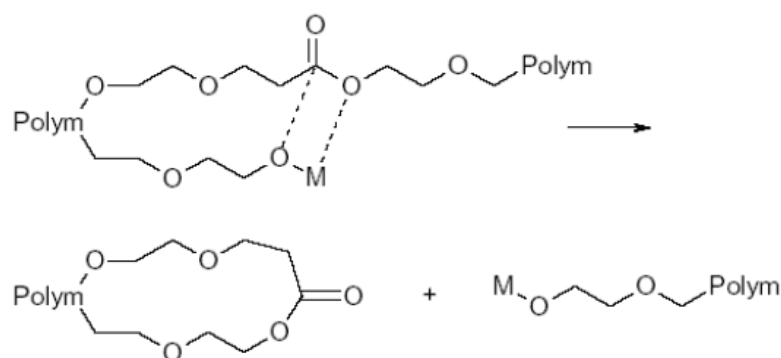


**Figure I.11 : Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle du lactide selon un mécanisme d'insertion coordination**

Cette voie d'obtention du PLA présente également des limitations. En effet, ce mode de synthèse est sujet à des réactions de trans-estérification inter ou intramoléculaires, habituellement observées dans le cas de polyesters aromatiques. Les réactions inter-moléculaires influencent particulièrement l'indice de polymolécularité des chaînes synthétisées (Figure I.12 et I.13). Par ailleurs, les réactions intramoléculaires sont susceptibles de conduire à la formation de composés cycliques (lactide ...) qui peuvent altérer les propriétés mécaniques du PLA (*Tsuji, 2007*).



**Figure I.12 : Trans-estérification intermoléculaire**



**Figure I.13 : Trans-estérification intramoléculaire (ou back-biting)**

### I.3. Propriétés générales

Typiquement, le PLA est un thermoplastique dont la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est voisine de 60 °C et la température de fusion varie entre 150 et 180 °C. Le module d'Young du PLA et sa résistance en traction sont élevés, respectivement de l'ordre de 3 GPa et 50-70 MPa. De telles propriétés physiques garantissent un large domaine d'application à ce matériau, comparable à celui du polystyrène ou du PET (*Hartmann, 1998*).

#### I.3.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA sont voisines de celles de certains polymères de grande diffusion tels que le PS ou le PET (Tableau I. 1). Plusieurs types de PLA commerciaux existent actuellement, dont les propriétés diffèrent. Le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique est le plus répandu, il s'agit d'un polymère semi-cristallin dont le module d'Young est d'environ 3 GPa et la contrainte à la rupture est comprise entre 50 et 70 MPa (*Grijpma, 1991*). Les propriétés mécaniques du PLA sont résumées, elles sont caractérisées par une faible tenue au choc, ainsi qu'une faible elongation (Tableau I. 1).

**Tableau I.1 : Comparaison des propriétés de plusieurs polymères commerciaux synthétiques avec le PLA (*Dorgan, 2010*)**

	PET	PS	PLA
Module d'Young (MPa)	2450	3400	3830
Elongation à la rupture (%)	25	2	4
Choc Izod (J/m)	35	28	24
Module en flexion (MPa)	2900	3420	3700

Les copolymères commerciaux P(LcoD)LA statistiques, à fort taux d'acide-D-lactique, sont en revanche amorphes. Enfin, deux types de matériaux sont également décrits dans la littérature : les mélanges P(L)LA/P(D)LA et les stéréoblocs P(L-b-D)LA, qui présentent des propriétés mécaniques et thermiques supérieures grâce à l'existence d'interactions par complexation en phase cristalline entre les deux polymères (*Li, 2001*). Les propriétés élongationnelles sont légèrement plus élevées pour le P(LcoD)LA, mais restent faibles. En outre, les propriétés des mélanges stéréocomplexés en traction n'ont pas été étudiées à notre connaissance.

### I.3.2. Propriétés thermiques

Plusieurs formes cristallines existent pour le PLA (*Carthier, 2000*). Par ailleurs, sa cinétique de cristallisation, a été largement étudiée. Cette dernière est relativement lente. Cette limitation est particulièrement contraignante pour les applications de moulage par injection. En revanche, il est possible de bien contrôler la cristallinité du PLA lors de sa mise en œuvre, ce qui peut permettre d'obtenir des propriétés mécaniques précises, adaptées en particulier à certaines applications médicales (*Carthier, 2000*).

La valeur de l'enthalpie de fusion du cristal parfait de PLA communément admise dans la littérature est de  $93.7 \text{ J.g}^{-1}$  (*Kricheldorf, 1987*). Plusieurs études du pic de fusion du PLA ont montré qu'il pouvait se présenter sous la forme d'un pic double (*Tsubakihara, 2004*), pouvant être relié soit à l'existence de plusieurs phases cristallines, soit à un phénomène de fusion / re-cristallisation.

Parmi les différents PLA commerciaux existant actuellement, le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique présente une température de fusion autour de  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$

et une température de transition vitreuse vers 65 °C (*Grijpma, 1991*). Les PLA homopolymères ont une température de la fusion vers 180 °C. Les mélanges P(L)LA/P(D)LA et les stéréoblocs P(L-b-D)LA présentent un deuxième point de fusion entre 200 et 230 °C, correspondant aux phases cristallines complexées (*Hirata, 2008*). Les copolymères commerciaux P(LcoD)LA statistiques, à fort taux d'acide-D-lactique, qui sont amorphes, ont en revanche une température de transition vitreuse légèrement plus basse (entre 55 - 58 °C).

La dégradation du PLA a été étudiée dans différentes conditions en particulier à haute température. La dégradation du PLA étant comprise entre 240 et 260°C (*Tsuji, 2003-a*) la fenêtre de processabilité est large, permettant d'envisager un grand nombre de techniques de mise en forme.

Si les mécanismes décrits sont bien souvent différents, les produits de dégradation obtenus sont similaires. Par exemple, à haute température, la liaison C-O a été identifiée comme étant la plus fragile (*Gupta, 1982*) dans différentes conditions de vieillissement : hydrolyse, thermo-vieillessement, dépolymérisation « zipper-like » (*Jamshidi, 1998; Södegard, 1994*), dégradation thermo-oxydante (*Södegard, 1994; McNaeil, 1985*), réaction de trans-estérification (*Garozzo, 1986; Kopinke, 1996; Zhang, 1992*). Plusieurs paramètres ont été identifiés comme pouvant influencer ces différentes dégradations, comme le taux de catalyseur résiduel (*Zhang; 1992*), le taux de monomère résiduel, la nature des bouts de chaîne, le taux de cristallinité, le ratio L/D lactide (taux d'acide-D-lactique) ...

## **I.4. Conclusion**

Plusieurs types de PLA ont été synthétisés et étudiés au niveau de leurs propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques. Cependant, plusieurs propriétés, telles que la résilience, nécessitent d'être améliorées pour que ce polymère puisse être compétitif face aux polymères de grande diffusion.

## **II. Modulation des propriétés mécaniques**

Dans cette partie, les différentes voies de modification du PLA sont détaillées (mélange, modification chimique) avec pour principale contrainte, la conservation de la biodégradabilité (compostabilité) et, dans la mesure du possible, de la biosourçabilité de l'ensemble.

Ces travaux de thèse portent principalement sur l'amélioration de la tenue au choc du PLA (Chapitre III) qui est un paramètre déterminant pour la mise au point ultérieure de composites à base de fibres. C'est pourquoi l'amélioration du PLA par mélange est principalement détaillée. Les divers types de mélanges polymères avec le PLA sont détaillés en distinguant les mélanges incorporant des polymères non biosourcés et/ou non biodégradables, des mélanges à base de biopolymères exclusivement.

D'autres voies d'amélioration du PLA ont été étudiées, dans la littérature, concernant en particulier sa tenue au choc et son élongation (et ce sans perte trop importante de son module). On retient principalement la plastification, la modification de la structure chimique (copolymérisation ...) et l'additivation.

### **II.1. Modification des propriétés mécaniques par modifications chimiques**

Cette étude non exhaustive de la littérature présente plusieurs types de modifications chimiques à base de PLA. L'objectif est de rendre compte de l'impact de ces modifications sur les propriétés du PLA. Seules les copolymérisations d'acide lactique ou de lactide les plus traitées sont abordées. De plus, les aspects écologiques tels que la bio-sourçabilité et la biodégradabilité sont également envisagés. Puis l'utilisation d'allongeurs de chaînes ainsi que divers types de réticulations chimiques sont traités.

#### **II.1.1. Copolymérisation**

Afin d'améliorer la résistance au choc du PLA, de nombreuses stratégies ont été développées (*Anderson, 2008*). Une première approche consiste à faire varier la masse molaire, la cristallinité (*Perego, 1996*) ou la stéréochimie. En effet, dans la mesure où

l'acide lactique est une molécule chirale, le contrôle de la stéréochimie du P(D-co-L)LA et donc de la tacticité, permet de contrôler précisément le taux de cristallinité et ainsi les propriétés mécaniques. Il est possible de copolymériser le di-lactide ou l'acide lactique avec plusieurs co-monomères. Différents types de copolymères à base de lactide ou d'acide lactique, obtenus par polycondensation, ouverture de cycle ou post-polymérisation à partir de macro-amorceurs ont été listés dans la littérature (*Södergard, 2002*).

Les propriétés mécaniques accessibles par copolymérisation sont très nombreuses. D'une part, il est possible d'obtenir des propriétés intermédiaires de celles des homopolymères correspondant aux monomères constituant les copolymères. La faible aptitude à cristalliser des copolymères à base de polyesters, leur confère une bonne élongation à la rupture, ainsi qu'une résilience élevée avec, en contrepartie, de faibles modules d'Young (*Amass, 1998*).

En étudiant l'ensemble des copolymères, il apparaît que le contrôle des synthèses de copolymères par ouverture de cycle n'est pas simple et qu'il ne permet pas d'atteindre facilement de hautes masses molaires (*Amass, 1998*). Il en est de même pour les synthèses par polycondensation. De plus, l'obtention de grandes quantités nécessite l'utilisation de techniques de synthèses continues. Or la grande majorité des études sont réalisées en réacteur batch.

## II.1.2. Allongeurs de chaînes et réticulation

### II.1.2.1. Allongeurs de chaînes

Il existe deux procédés différents pour utiliser les allongeurs de chaîne, la polycondensation en phase solide et la polycondensation à l'état fondu (durant l'extrusion). Industriellement, la polycondensation en phase solide est réalisée dans des sécheurs tubulaires, sous vide et sous haute température pendant de longs temps de réactions (12 – 20 heures), comme c'est le cas pour le recyclage du PET. Un procédé moins coûteux, plus flexible et plus rapide consiste à ajouter des allongeurs de chaîne directement lors de l'extrusion du polymère (post-polymérisation). Cette dernière approche est traitée dans la suite. Les allongeurs de chaîne traditionnels des polyesters sont des di-anhydrides, des bis-oxazolines ou des di-époxydes qui réagissent avec les groupements hydroxydes ou acides de la macromolécule.

Ces réactifs permettent une augmentation de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque. Plusieurs allongeurs de chaînes ont été testés avec le PLA, comme par exemple des diols, des diacides, des diamines ou diisocyanates (*Edlund, 2003*) et en particulier des diisocyanates biosourcés LDI (*Lee, 2006*) à base de lysine. Par exemple, l'utilisation du MDI \_ di-isocyanate de diphenyle de méthylène \_ (*Edlund, 2003; Rizzarelli, 2004*) à 175°C permet l'augmentation de la masse molaire du PLA de 5800 à 15000 g/mol, ainsi que de sa température de transition vitreuse de 48,6 à 67,9°C. En outre l'utilisation du HMDI \_ méthylène,bis (4-cyclohexyl di-isocyanate)\_ a également été réalisée (*Woo, 1995*).

Certains polymères possédant une fonctionnalité supérieure à 2 pouvant également jouer le rôle d'allongeurs de chaîne lorsque ces derniers sont utilisés en faibles quantités (fractions massiques typiquement inférieures à 1%). Par exemple, l'effet de composés porteurs de fonctions époxy a été étudié avec le PLA (*Randall, 2009; Nangeroni, 2009; Pilla, 2009*). Ces études montrent l'augmentation de viscosité en fondu en fonction du taux d'incorporation de polymère fonctionnel, sans que l'évolution de la viscosité en fonction de la fréquence de sollicitation ne soit significativement modifiée. Ces observations suggèrent que la structure chimique des macromolécules reste globalement inchangée et que les réactions ne conduisent qu'à un allongement et non à un branchement.

Les réactions des allongeurs de chaînes sont principalement des polycondensations dont certaines peuvent être catalysées. Dans le cas de polymères fonctionnels à base de groupements époxy (*Clariant, 2008*) par exemple, les réactions avec les fonctions acides ou hydroxydes peuvent être catalysées par divers catalyseurs tels que ceux à base de Zinc (*Randall, 2009*).

Il faut noter que de nombreux allongeurs de chaînes sont à base de di-isocyanate et/ou contiennent des groupements phényle. La dégradation de ces composés peut présenter des problèmes éco-toxicologique (*Lee, 2006*) lors de la biodégradation, mais aussi lors de leur utilisation (*Peters, 1970*), tout comme pour les catalyseurs de ces réactions.

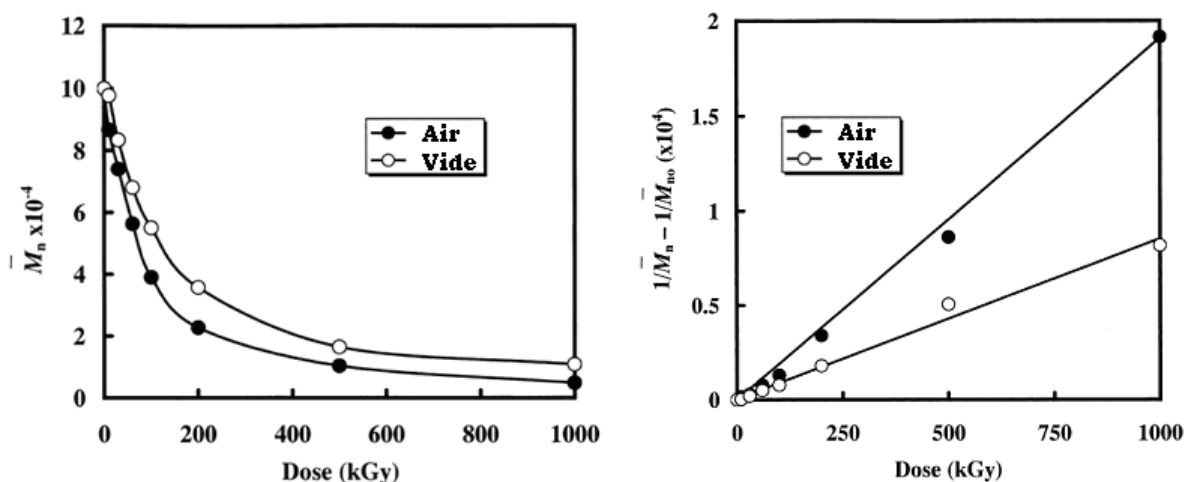
#### *II.1.2.2. Réticulations sur les matrices de PLA*

La réticulation chimique peut être réalisée à l'aide de divers agents de réticulation (possédants une fonctionnalité supérieure à 2). Ces réactifs assurent le développement de branchements entre chaînes, alors que les allongeurs de chaînes



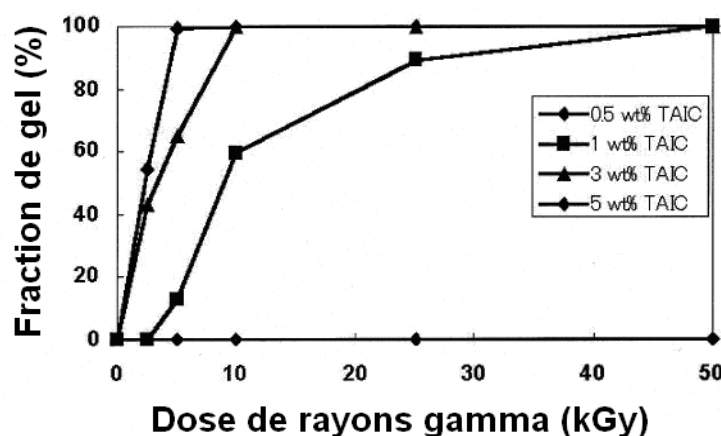
réalisent un simple allongement. Les réactions se font avec des fonctions de bout de chaîne ou avec des groupements fonctionnels préalablement greffés sur le corps des chaînes \_peroxydes, photo-réticulants ou monomères trifonctionnels (*Södergard, 2002*). Plusieurs exemples ont déjà été traités avec le PLA dans la littérature, notamment le ENR « caoutchouc naturel époxydé » (*Yew, 2005*) un élastomère naturel fonctionnalisé époxy qui a permis la compatibilisation de mélanges à base de PLA. De plus, des composés multi-fonctionnels ont été utilisés tels que le LTI, un tri-isocyanate à base de Lysine (*Todo-a, 2007; Todo-b, 2007*). Ces derniers ont permis l'augmentation de la résistance en traction ainsi que la résilience des matrices de PLA. Par ailleurs, le LTI a été évalué comme agent compatibilisant de mélanges de polyesters. Enfin, le tri-phényl phosphite a été utilisé avec le PLA comme agent de réticulation et a conduit à une amélioration des propriétés mécaniques (*Wang, 1998*). Par ailleurs, cette même étude a montré la possibilité de compatibiliser des mélanges polyesters à partir de tri-phényl-phosphite.

Certains types d'agents de réticulation radicalaires ou photo induits peuvent entraîner une dégradation du PLA (*Yew, 2005; Mitomo, 2005*). Par exemple, la stabilité du PLA dans le fondu en fonction du type de peroxyde a été évaluée (*Sodërgard, 1995*). Alors que certains peroxydes stabilisent le fondu, d'autres ont l'effet inverse. De plus, des mélanges polyesters ont été compatibilisés en extrusion, à l'aide d'initiateurs de peroxydes, montrant la possibilité de greffage mais aussi de réticulation (*Semba, 2006; Semba, 2007*). Dans ces conditions, une amélioration de la résilience a été démontrée. Dans le cas des matrices irradiées par des rayons gamma, la dégradation de ces dernières peut être particulièrement prononcée (*Nugroho, 2001*). Dans ce cas précis, une baisse des propriétés mécaniques, de la température de fusion et de la transition vitreuse sont observées et reliées à la baisse de masse moléculaire. Pour autant, la biodégradation du PLA est ralentie à cause de l'apparition pour certains échantillons de réticulations. Cette étude montre aussi que la baisse de masse molaire est plus importante dans l'air que sous vide (Figure I.14) (*Nugroho, 2001*).



**Figure I.14 : Evolution de la cinétique de dégradation du PLA en fonction des doses d'irradiation et du type d'atmosphère sous rayonnement gamma (Nugroho, 2001)**

Malgré ces dégradations, d'autres références ont également montré l'obtention de taux de réticulation importants dans le cas de mélanges de PLA contenant des monomères photo-sensibles (Figure I.15). Dans le cas de l'utilisation de TAIC (tri-allyl-isocyanurate), l'obtention de réticulations (évaluées par la mesure du taux de gel) est d'autant plus rapide que les doses d'irradiation et les taux de monomères photo-sensibles, sont élevés (Jin, 2002). Avec cette approche il est possible d'améliorer le module d'Young et la résistance en traction (Mitomo, 2005).



**Figure I.15 : Evolution du taux de gel mesurée par extraction de solvant d'échantillons de PLA après irradiation sous rayonnement gamma en présence d'agents de réticulation (Jin, 2002)**

## **II.2. Modulation des propriétés mécaniques du PLA par mélange**

La réalisation de mélanges est une approche très simple à mettre en œuvre en comparaison avec d'autres approches comme la copolymérisation. En ce qui concerne l'amélioration de la résilience du PLA par mélange, la littérature est abondante. Dans la suite, la théorie de l'amélioration de la résilience des thermoplastiques est traitée. Puis, les différentes approches ayant permis l'augmentation de la tenue au choc du PLA sont détaillées. Parmi ces dernières on distingue les mélanges incorporant spécifiquement des modifiants au choc, des mélanges polymères non compatibilisés et comptabilisés. En conclusion, la plastification et l'additivation de différentes charges dans le PLA sont abordées.

### **II.2.1. Introduction à la théorie du renforcement au choc des thermoplastiques**

La tenue au choc des thermoplastiques à fort module d'Young (polyamide, polylactide ...) peut-être nettement améliorée par l'incorporation de particules d'élastomère. Cette dispersion de particules d'élastomère de dimensions microniques ou submicroniques dans une matrice polymère, rend possible l'augmentation de l'énergie dissipée lors d'un choc et le passage d'un comportement fragile à un comportement ductile. La fragilité des polymères semi-cristallins provient de leur sensibilité à des contraintes lors de sollicitations comparables à celles de tests au choc. La redistribution de ces contraintes dans la matrice favorise la déformation plastique. Cette redistribution est réalisable par l'incorporation de particules caoutchoutiques. On peut donc par cette méthode obtenir un comportement ductile dans des conditions où la matrice seule serait fragile.

La littérature sur le renforcement met en évidence le rôle de la cavitation ainsi que celui de la décohésion des particules, permettant une redistribution locale des contraintes ainsi qu'une déformation plastique de la matrice.

Les études consacrées au renforcement de thermoplastiques ont également permis de déterminer plusieurs critères concernant les caractéristiques mécaniques de la matrice et de l'additif (rapport des modules, adhésion) ainsi que la morphologie de leur mélange (tailles de particule maximale et minimale, distance inter-particulaire critique..).

En conclusion, il faut retenir que le renforcement des thermoplastiques est essentiellement lié au confinement de la matrice entre les phases dispersées, c'est-à-dire à la distance inter-particulaire des nodules. Lorsque ce confinement est suffisant, les ligaments de matrices entre les particules cavitées se déforment plastiquement dissipant ainsi l'énergie du choc avant qu'une rupture fragile ne se propage dans le matériau (Yee, 1986). Le phénomène n'est donc fonction en première approximation que du confinement minimum entre particules et non de la taille et de la nature de ces dernières (Wu, 1985).

Dans la suite, différentes approches permettant l'augmentation de la tenue au choc du PLA sont résumées. Parmi ces dernières, on distingue les mélanges incorporant des plastifiants, de ceux à base de modifiants au choc et des mélanges polymères.

## II.2.2. Mélanges non réactifs à base de PLA

Les mélanges de PLA sont réalisés afin de pallier les limitations en terme d'élongation à la rupture et en résilience. On retient la plastification et le mélange avec des polymères de bas module d'Young. Parmi les polymères à faible module d'Young on retient notamment les modifiants au choc, dont un certain nombre sont déjà disponibles commercialement, alors que d'autres sont uniquement cités par des études fondamentales. A l'heure actuelle, les matériaux commerciaux sont majoritairement non biodégradables et non biosourcés.

Par ailleurs, la compatibilité de ces mélanges étant presque systématiquement faible, plusieurs études se sont attachées à compatibiliser ces mélanges. Les facteurs premiers qui semblent piloter la compatibilité du PLA avec d'autres polymères sont les interactions par liaisons hydrogène ainsi que les interactions dipôle / dipôle dans une moindre mesure (Krast, 2006). Dans la suite, les références traitant des systèmes présentant une certaine compatibilité avec le PLA, sont distinguées de celles traitant des mélanges incompatibles.

### II.2.2.1. Plastification

Cette voie, simple par son principe, est très fournie dans la littérature du PLA (Kulinski, 2005; Pillin, 2006; Martin, 2001; Assouline, 2001, 2001; Pluta, 2006; Piorkowska, 2006; Jacobsen, 1999; Scapin, 2003; Park, 2004; Ljungberg, 2002; Zhang, 2004; Ljungberg, 2003-a; Ljungberg, 2003-b; Ljungberg, 2005). Les plastifiants utilisés sont le PEG \_polyéthylène glycol\_ ou d'autres types d'esters \_dérivés d'acide lactique,

du lactide, des esters citrique, stéarate d'éthyle, adipate d'isodécyle ... Dans le cas de l'incorporation de 10% en masse d'oligomères de PEG (Kulinski, 2005) de 400 à 600 g/mol dans une matrice de PLA, les mélanges amorphes présentent une élongation en traction de 500% contre 20% dans le cas des mélanges à plus forts taux de cristallinité. Des études comparables étudient l'incorporation de PEG de faible masse moléculaire (1500 g/mol), capable de produire un matériau plastifié présentant une résilience élevée pour une incorporation de 10 % en masse (Jacobsen, 1999). Le PBGA est également utilisé comme plastifiant macromoléculaire et permet d'obtenir une transition fragile à ductile pour des taux d'incorporation allant de 5 à 9 % en masse (Ren, 2006). Il faut noter cependant que l'effet du plastifiant dépend très fortement du rapport L/D du PLA.

Une autre étude montre que l'ajout de 17,3 % en masse de lactide au PLA afin d'obtenir une élongation à la rupture de 288 % (Sinclair, 1996). Cependant, la migration du lactide dans la matrice est observée. Pour contrer cette diffusion, le lactide a été remplacé par des oligomères de PLA et a permis d'atteindre de bons résultats également (Martin, 2001). Les citrates d'esters ont également été testés et ont permis d'améliorer très significativement l'élongation à la rupture malgré de très fortes baisses du module d'Young (Labrecque, 1997). En effet, dans la majorité des mélanges plastifiés, une chute drastique du module et de la contrainte seuil sont enregistrés.

En conclusion, on peut noter que la chute de température de transition vitreuse et de module, ajoutée aux problèmes de diffusion du plastifiant durant les vieillissements, ainsi que la possible alcoololyse en fondu du PLA montrent les limitations de cette approche complexe.

#### *II.2.2.2. Mélanges incompatibles avec le PLA et utilisation de modifiants au choc commerciaux*

De nombreux polymères ont été mélangés au PLA. Les polymères biodégradables et/ou biosourcés sont abordés en premier. Parmi les mélanges incorporant du PLA et un autre bioplastique, on retient principalement les mélanges incorporant le PPD (Pezzin, 2003), le PPC (Ma, 2006), le PTAT (Liu, 2005), le PBAT (Jiang, 2006; Wang, 2005), le PEG, le PPG (Auras, 2004; Wang, 2005; Chen, 2003), l'amidon (Jin, 2000), le PBS (Fischera, 2004, McCarthy, 1999-b) et la PεCL (Huang, 2006; Lopez-Rodriguez, 2006). Les mélanges avec les polyesters biosourcés représentent également un volume important de publications, le PLA a été mélangé à

divers PHA, à savoir le PHB, PHBV et le PHB/PHH (*Ohkoshi, 2000, Huang, 2006; Wang, 2005*). Dans le cas du PHB/PHH une publication récente met en avant une amélioration de l'aptitude à la déformation par dispersion de PHB/PHH dans le PLA : l'énergie de rupture est multipliée par 7 pour 10% en masse de ce composé dispersé dans une matrice de PLA (*Noda, 2004*). D'autres types de polymères ont également été étudiés, tels que le PMMA (*Avella, 2000*), le PVC, le PEHD (*Anderson, 2003*), le PEBD (*Wang, 2001-a*), et le PI (*Shibata, 2006*).

Par ailleurs, l'augmentation de la résilience du PLA a été obtenue grâce au mélange de divers modifiants au choc commerciaux. Il s'agit de modifiants de type core-shell de type copolymères à base d'éthylène obtenus par copolymérisation d'éthylène et autres oléfines fonctionnelles/substituées telles que l'acrylate de butyle, le méthacrylate de glycidyle, l'acétate de vinyle... Les grades Biomax ont été utilisés pour la modification de films de PLA (*Byrne, 2009*). Le Biostrength (noté BSTR dans les chapitres suivants) est adapté aux applications translucides pour les grades à base d'acrylate, alors que ceux à base de butadiène sont adaptés aux applications opaques (*Murariu, 2007; Murariu 2008*). Par ailleurs, l'incorporation de Lotader AX8900 (noté LTD dans la suite) dans des mélanges PLA (*Hugues, 2007*) ou PLA/polyamide 11 (*Brulé, 2007*) a récemment été utilisé afin de permettre l'amélioration de la résilience de ces mélanges. De plus, le LTD porte des fonctions époxy, qui, aux faibles températures de mise en forme peuvent conduire à des taux de réticulation modérés ainsi que, potentiellement, à une certaine compatibilisation. Le Tableau I. 2 liste quelques uns des principaux grades commerciaux connus à ce jour, utilisés pour l'amélioration de la résilience du PLA. Aucune mesure d'écotoxicité, ou de biodégradabilité, n'a été publiée pour ces mélanges.

Les mélanges incorporant 5 à 10 % en masse d'ABS (*Yoon, 2000, Yongjin, 2009*) ont permis l'amélioration de la résilience du PLA tout en conservant un module d'Young élevé. L'utilisation du SAN et le PMMA-g-PB est décrite dans la littérature et permet d'atteindre des améliorations de résilience de l'ordre d'un facteur 25 pour un taux d'incorporation de 5 à 15 % en masse (*McCarthy, 1999-a*). Plus récemment, NatureWorks a également communiqué sur l'utilisation de modifiants au choc hautement caoutchoutiques pour modifier la résilience du PLA (*Natureworks, 2010*). Parmi ceux-ci, le plus efficace fut le Blendex™ 33846, un terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène contenant 70 % de caoutchouc butadiène. L'incorporation de Blendex à 20 % en masse a permis une amélioration de résilience d'un facteur 20, et l'élongation

à la rupture est augmentée de 200 %. Un autre agent est le Pellethane™ 46, un composé à base de polyuréthane, qui via incorporation de 30 % en masse permet des améliorations comparables.

**Tableau I.2 : Principaux grades commerciaux améliorant la résilience du PLA**  
(Vroman, 2009; Natureworks, 2010)

Nom commercial	Producteur	Ref.
Biostrength™	Arkema	(Murariu, 2007; Murariu 2008)
Paraloid™	Rhom&Haas	(Rohm and Haas, 2008)
Biomax® Strong	Dupont	(DuPont, 2007)
OnCap Bio Impact T	PolyOne	(PolyOne, 2008)
Lotader AX 8900	Arkema	(Brulé, 2007)
PLA dc S511™	Sukano	(Sukano, 2010)
Grindsted® Soft-n-safe	Danisco SA	(Danisco, 2010)
Kostil	Polimeri Europa	(Natureworks, 2010)
Blendex™ 33846	Crompton corporation	(Natureworks, 2010)
Pellethane™ 46	Dow chemical compagny	(Natureworks, 2010)

### II.2.2.3. Mélanges présentant une certaine compatibilité avec le PLA

Peu de polymères sont compatibles entre eux, cependant le PLA est miscible dans certaines proportions avec l'EVA (Gajria, 1996; Yoon, 1999), le PVOH (Lee, 2005), le Poly-4-vinyl-phénol (Zhang, 1998; Meaurio, 2005), et l'EVOH. Dans le cas représentatif du PVOH, l'élongation d'un mélange réalisé en extrudeuse de PLA/PVOH 90/10 en masse, permet d'obtenir une élongation en traction de 250 %. Les résiliences de ces matériaux ne sont en revanche pas connues.

Une autre approche, plus complexe, consiste à mélanger le PLA à un copolymère à base de PLA. Une étude intéressante a notamment été réalisée en mélangeant un PLA-co-εCL statistique de hautes masses molaires (170 000 g/mol) au

PLA (Tsuji, 2003-b). Pour un taux d'incorporation du copolymère de seulement 10% en masse, l'élongation du mélange passe de 4 à 180%.

### II.2.3. Mélanges compatibilisés à base de PLA

De nombreuses études se sont intéressées à la compatibilisation de mélange à base de PLA. Pour beaucoup d'études, des réactions de polycondensation sont utilisées pour parvenir à compatibiliser les mélanges. La littérature est très riche en ce qui concerne les mélanges PLA/PεCL. En effet il existe des descriptions détaillées de leurs mélanges non compatibilisés (Kim, 2000; Maglio, 2004; Lopez-Rodriguez, 2006; Tsuji, 1996; Tsuji, 1998-a; Choi, 2002), compatibilisés de façon non réactive (Meaurio, 2005; Maglio, 2004; Lopez-Rodriguez, 2006; Tsuji, 1996; Tsuji, 1998-a; He, 2004) et compatibilisés de façon réactive (van Aert, 2001). De façon générale, dans le cas des compatibilisations non réactives, les meilleurs agents de compatibilisation permettent une amélioration de la dispersion de la phase de PεCL dans le PLA, la taille des domaines diminuant d'une décade (de 10 μm à 3 μm) pour un taux d'incorporation de 5% en moyenne de copolymères di-bloc (Maglio, 1999) ou tri-bloc (Tsuji, 2003-b) à base de lactide et d'ε-caprolactone. Par ailleurs, le LTI a également été évalué comme agent compatibilisant de mélanges PLA/PεCL et a permis d'accéder à des résiliences élevées (Todo-a, 2007; Todo-b, 2007). Les mélanges PLA/PεCL ont également été compatibilisés, à l'aide de peroxydes (Semba, 2006; Semba, 2007). Enfin, le tri-phényl phosphite a également été utilisé sur ces mélanges et a permis d'obtenir un effet compatibilisant en fondu et une amélioration de la dispersion de la PεCL (Wang, 1998).

Le PHB a été incorporé à 50 % en masse dans le PLA en présence de compatibilisants tels que le PVAc, de copolymères diblocs PEG-b-PLA ou de copolymères triblocs correspondant (Yoon, 2000). De même, le PHBV (Iannace, 1994) et le PHO (Takagi, 2004) ont pu être compatibilisés au PLA. La fonctionnalisation du PHO par des groupements époxy a permis d'améliorer la compatibilité entre les deux constituants (Takagi, 2004).

L'augmentation de la compatibilité du PEG de hautes masses molaires et du PLA a été réalisée à l'aide de PVAc et a permis une augmentation d'élongation à la rupture de l'ordre de 400% (Kim, 2001). De même, dans le cas des mélanges PI/PLA, l'incorporation de PVAc, ou d'un copolymère greffé PI-g-PVAc permet de nettes améliorations de la compatibilité (Yoon, 2000).



L'utilisation de copolymères diblocs PLA-b-PEP ne permet pas d'amélioration significative pour des mélanges PLA/PEHD \_polyéthylène de haute densité\_ (Anderson, 2004). En revanche, dans le cas des mélanges PLA/PEBD, l'utilisation de copolymères semblables permet d'obtenir de nettes améliorations au niveau de la dispersion et des propriétés mécaniques (Wang, 2001-b).

### **II.3. Conclusion**

Cette étude bibliographique montre qu'il est possible d'améliorer l'élongation à la rupture et la résilience du PLA à partir de divers mélanges. Dans le cadre de cette étude, la recherche d'une faible perte de module d'Young combinée à une augmentation de résilience, implique de s'intéresser en priorité aux mélanges de polymères ainsi qu'au renforcement du PLA par des modifiants à l'impact. Cependant, ces pistes d'étude nécessitent de s'intéresser à l'origine ainsi qu'à la biodégradabilité des matériaux mélangés au PLA. A notre connaissance, aucun modifiant au choc commercial, n'est issu de ressources renouvelables ou biodégradables. En outre, les mélanges les plus prometteurs avec le PLA, incorporant des polyesters aliphatiques biodégradables, sont à base de PBS ou de PeCL qui sont tous deux issus du pétrole. La plastification du PLA ainsi que de la synthèse de nouvelles matrices par copolymérisation ont été écartées. Les limitations ainsi que la complexité de ces voies d'études ont suggéré de s'intéresser en priorité aux mélanges de polymères. En effet, le cahier des charges suivi pour cette étude implique de mettre au point des matrices présentant une bonne tenue au vieillissement et de pouvoir obtenir de grandes quantités de matériaux. C'est pourquoi les choix se portent principalement sur les matériaux disponibles commercialement. Le chapitre 3 fait suite à cette étude bibliographique en synthétisant les principaux résultats de l'étude des propriétés mécaniques de mélanges à base de PLA incorporant des modifiants à l'impact ou des polyesters aliphatiques à faible module d'Young.

Dans la suite, les principaux phénomènes de dégradation du PLA sont résumés en distinguant les phénomènes d'hydrolyse des phénomènes d'oxydation. Un intérêt particulier est accordé à la tenue à l'eau des mélanges ainsi qu'à celle des mélanges compatibilisés. Pour terminer, les principaux facteurs de biodégradation du PLA et de ses mélanges seront traités.

### **III. Phénomène de dégradation du PLA et voies d'amélioration**

#### **III.1. Le paradoxe à résoudre**

Pour être bio-dégradés, les matériaux polymère doivent, subir une première étape de fragmentation (ou dégradation primaire), réalisée par hydrolyse, ou oxydation. Cette étape permet une baisse des masses molaires ainsi que la formation de groupements fonctionnels rendant les structures plus hydrophiles (*Müller, 2004*). L'assimilation de ces produits de dégradation oligomériques, par des micro-organismes, est alors possible dans une deuxième étape de minéralisation (dégradation totale) (*Müller, 2004*). Les divers mécanismes de vieillissement (fragmentation – dégradation) des polymères sont abordés dans la suite. On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou physiques (irradiations ...) ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (on parle alors de couplage). Cette partie décrit uniquement les vieillissements pouvant apparaître en conditions d'utilisation.

En pratique, le recours à des essais de vieillissement accéléré est réalisé car il s'agit de processus extrêmement lents. Cependant, ces derniers posent généralement des problèmes de représentativité des conditions opératoires.

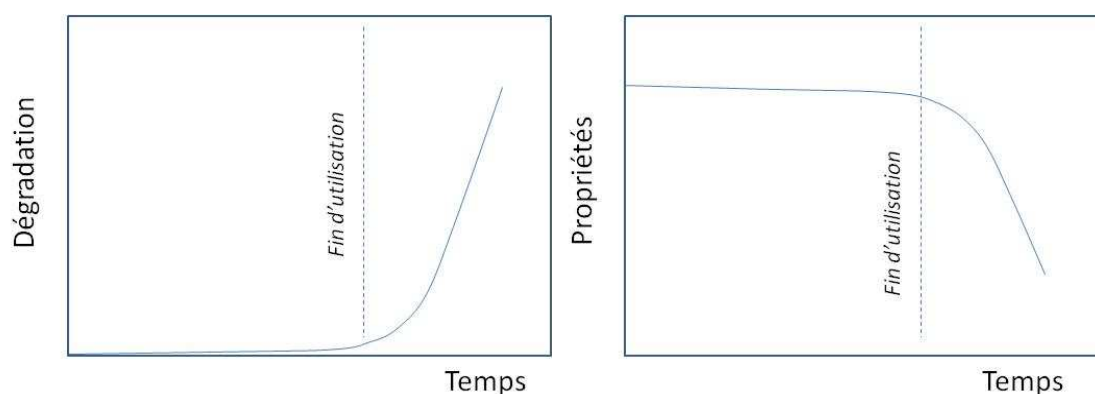
De façon générale, la stabilité est reliée à la structure chimique du polymère ainsi qu'aux défauts de cette dernière. Les relations structure-stabilité prennent généralement en compte quatre types de facteurs intrinsèques :

- l'énergie de dissociation des liaisons
- l'aptitude à participer ou non à un processus en chaîne (dépolymérisation, ...)
- les irrégularités structurales (peroxydes internes, les bouts de chaîne, les enchaînements tête-à-tête...)
- l'aptitude à la diffusion des réactifs de dégradation

Bien que différentes approches aient été testées pour contrôler l'hydrolyse et/ou la biodégradation du PLA, plusieurs d'entre elles ont des effets secondaires indésirables (pertes de propriétés mécaniques, effets éco-toxicologiques, perte de transparence, diffusion d'additifs et difficulté de contrôler la vitesse d'hydrolyse ...). De plus, dans la

plupart des études rapportées sur l'augmentation de la biodégradation du PLA, le but recherché est de rendre le PLA plus facilement hydrolysable. Toutes choses égales par ailleurs, ce n'est donc pas directement l'étape de biodégradation qui est améliorée mais plutôt la dégradation qui précède cette étape. En effet, tout additif, modification chimique ou traitement **susceptible d'augmenter la sensibilité du PLA au vieillissement climatique (thermique, UV, hydrolyse ...) est susceptible d'augmenter sa biodégradation ultérieure**. L'objectif de cette étude comporte donc un paradoxe. En effet, cette étude vise d'une part à rendre le PLA plus résistant à l'hydrolyse, et d'autre part, à améliorer (voire contrôler) sa biodégradation. Ceci présuppose une étape de dégradation par hydrolyse. De façon générale, les principales tendances observées pour la variation de l'hydrolyse non enzymatique du PLA sont identiques à celles observées en biodégradation, même si l'hydrolyse est, dans ce cas, enzymatique. Le PLA est hydrophobe et sa dégradation par hydrolyse est lente et difficile à contrôler.

En résumé, l'objectif de cette étude est de parvenir à développer des matériaux dont la fragmentation en fin de vie est augmentée. Cependant, le maintien des propriétés mécaniques durant la durée d'utilisation de ces matériaux est également recherché. Ces deux aspects sont résumés dans les figures I.16-a et I.16-b. L'une des pistes de recherche pouvant permettre de répondre à cette problématique semble être l'utilisation de catalyseurs d'oxydation.



**Figure I.16 : (a) Schématisation de l'évolution de fragmentation recherchée dans le cadre de cette étude. (b) Tenue des propriétés mécanique idéale en fonction du temps d'utilisation.**

Dans la suite, les principaux mécanismes et paramètres de l'hydrolyse non enzymatique sont décrits. De plus, les facteurs de contrôle de cette dernière sont

également abordés (copolymérisation, mélange ...). Puis, la résistance à l'oxydation et au photo-vieillissement du PLA sont abordés.

## **III.2. Dégradation par hydrolyse**

### **III.2.1. Mécanismes et paramètres de la réaction**

La dégradation la plus importante du PLA est l'hydrolyse. En effet, ce dernier se dégrade en plusieurs mois si on l'expose à l'humidité (Tableau I. 3).

L'hydrolyse du PLA peut être comparée à une dépolymérisation, dans la mesure où les chaînes sont fragmentées en fonction du temps de vieillissement. Il a été démontré que l'hydrolyse non enzymatique du PLA est fonction de plusieurs facteurs relatifs à sa structure chimique ainsi qu'aux conditions expérimentales de vieillissement:

- Le ratio L/D lactide (Daniels, 1990; Fukuzaki, 1989; Tsuji 1998-b, Tsuji, 2002)
- L'épaisseur de la lamelle cristalline (Pistner, 1994; Migliaresi, 1994; Pistner, 1993)
- La cristallinité (Pistner, 1994; Migliaresi, 1994; Pistner, 1993). Les zones amorphes étant plus sensibles que les zones cristallines (perméabilité à l'eau, mobilité des chaînes ...)
- La masse molaire (Migliaresi, 1994; Maudit, 1996)
- L'orientation des chaînes (Joziassse, 1998)
- La température (Kaplan, 1998; Weir, 2004; Agrawal, 1997) ainsi que sa valeur relative en comparaison avec les grandeurs caractéristiques du matériau (L'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse du PLA à l'état fondu étant très faible par rapport à celle à  $T < T_g$ ) (Tsuji, 2007)
- Le pH (catalyse acide ou basique) (Go pferich, 1996-a; De Jong, 2001)
- La nature des bouts de chaînes (Wiggins, 2006)
- La taille des échantillons (Grizzi, 1995)

**Tableau I.3 : Effet de l'hydrolyse sur des films fins (0.5\*4\*10 mm) de PLA,  
T=37°C, pH tampon 7,4 (Bastioli, 2005)**

<b>Jours</b>	<b>Wt perte (%)</b>	<b>Mn (Da)</b>	<b>Mw (Da)</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Tm (°C)</b>	<b>ΔHf (J/g)</b>
<b>0</b>		65 000	80 000	64	155,8	0
<b>7</b>	1	14 000	35 000	56,1	154,7	8
<b>14</b>	4	2 000	4 000	50	149,7	14
<b>21</b>	14	1 100	2 200	48,7	146,3	45
<b>28</b>	27	1 000	2 000	51,9	142,8	47
<b>35</b>	28	1 000	2 000	51,9	143,4	45

Dans la suite, l'effet du ratio L/D lactide, de la cristallinité, ainsi que l'effet de la taille des échantillons sont développés. Enfin, la variation des cinétiques d'hydrolyse en fonction de la température est également abordée.

#### *III.2.1.1. L'effet du ratio L/D lactide sur l'hydrolyse du PLA*

Tsuji et al. (Tsuji, 1998-b) ont réalisé des essais d'hydrolyse systématiques pour comprendre l'effet du ratio L/D lactide (taux d'acide-D-lactique) et de la morphologie sur la dégradation du PLA. Ils ont montré que l'ordre des cinétiques d'hydrolyse était le suivant : copolymères P(LcoD)LA > homopolymères PLA ou P(D)LA >> mélanges P(L)LA/P(D)LA m/m 50/50.

La forte aptitude à l'hydrolyse des copolymères P(LcoD)LA est reliée à leur faible tacticité entraînant de faibles interactions intramoléculaires rendant les groupements esters plus accessibles à l'eau (Daniels, 1990; Fukuzaki, 1989). De même, dans le cas des mélanges P(L)LA/P(D)LA m/m 50/50, la faible cinétique d'hydrolyse est reliée aux interactions stéréo-complexantes existant en phase cristalline entre les chaînes de PLA et de P(D)LA (Tsuji, 2002).

Par ailleurs, une attention toute particulière a été portée aux mélanges entre PLA de différentes tacticités : P(L)LA/P(D)LA (Krast, 2006) car ils forment des stéréocomplexes extrêmement stables. Dans ce cas précis, la tenue à l'eau du mélange est améliorée. Au bout de huit mois d'hydrolyse, la perte de masse moléculaire du PLA

est de 40% contre seulement 15% dans le cas d'un mélange 50/50 P(L)LA/P(D)LA. Cependant, il faut savoir qu'à l'heure actuelle, le P(D)LA n'est pas commercial ce qui limite son application.

#### *III.2.1.2. L'effet du taux de cristallinité sur l'hydrolyse du PLA*

L'hydrolyse du PLA se produit préférentiellement dans les phases amorphes, entraînant une augmentation du taux de cristallinité global (*Hakkarainen, 2002*). En outre, des phénomènes de chimi- et physi-cristallisation, en fonction du taux d'hydrolyse, ont également été observés (*Fischer, 1973*).

Bien que la plupart des études de la littérature, observent une diminution de la vitesse d'hydrolyse en fonction du taux de cristallinité (*Tsuji, 2004-a; Tsuji, 2004-b*), certaines études observent l'effet inverse (*Tsuji, 2000-a; Hurrell, 2002*) suggérant la complexité de l'influence de ce paramètre. Bien qu'aucun modèle global n'ait été retenu, *Tsuji et al. (Tsuji, 2000-b)* se sont attachées à comprendre l'effet du taux de cristallinité du PLA (optiquement pur, échantillons de 50 µm d'épaisseur) en suivant les pertes en poids ainsi que les masses molaires par CES \_chromatographie d'exclusion stérique\_. Les résultats ont montré que les échantillons partiellement cristallisés avaient la plus grande cinétique d'hydrolyse, suggérant que la partie amorphe proche des interfaces phase amorphe/cristaux est le lieu de cette hydrolyse. De plus, les auteurs ont suggéré que les bouts de chaînes acides, susceptibles d'impacter le mécanisme réactionnel d'hydrolyse, sont alors contenus majoritairement dans la phase amorphe, du fait de l'organisation du corps des chaînes dans les phases cristallines (*Tsuji, 2000-b*).

#### *III.2.1.3. L'effet de la dimension des échantillons sur l'hydrolyse du PLA*

Le phénomène d'hydrolyse peut être lui-même découpé en deux étapes : d'abord la coupure non enzymatique de chaînes avec une diminution de masse moléculaire, puis une diffusion des oligomères formés lors de la première étape. Le phénomène est dit « homogène », c'est-à-dire que la masse moléculaire en nombre diminue avant qu'aucune perte de poids ne soit mesurable.

Les premiers tests d'hydrolyse réalisés étant destinés à des applications médicales, ces derniers ont été réalisés *in vitro*, en immersion, à pH tamponné à 7,4. Les mesures des cinétiques de dégradation ont montré des hétérogénéités entre la dégradation en surface et la dégradation à cœur. Pour les pièces massiques, c'est-à-dire

des échantillons ayant des épaisseurs supérieures à 2 mm, la dégradation à cœur est plus importante que la dégradation en surface (Li, 1994; Li, 1999). En revanche, pour des films fins, dont l'épaisseur est inférieure à 150  $\mu\text{m}$ , s'il a été initialement observé que la dégradation était homogène (Tsuji, 2000-a, Tsuji, 2000-c), il est à présent admis que cette dernière s'effectue depuis la surface (Tsuji, 1998-b). Ces observations peuvent être expliquées en considérant les oligomères obtenus par clivage hydrolytique des liaisons esters. En effet, les oligomères solubles qui sont proches de la surface peuvent être élués à l'extérieur des échantillons avant dégradation totale. Cependant, la diffusion des oligomères formés à cœur n'est pas possible. Cela implique une augmentation de l'acidité au cœur des échantillons massiques par rapport à la surface qui est en contact avec des milieux tamponnés. Or l'hydrolyse non enzymatique du PLA peut être catalysée par les acides. Ainsi, peut-on dire que la dégradation du PLA est auto-entretenu dans le cas des pièces massiques (Tsuji, 2000-a).

Une étude a tenté de modéliser et prédire le type de dégradation hydrolytique (en surface ou en masse) en ne considérant qu'un certain nombre de caractéristiques propres au matériau (ses dimensions, la diffusion de l'eau et la cinétique de d'hydrolyse) (Von Burkersroda, 2002). Ce modèle, qui reste perfectible (prise en compte de la masse moléculaire, du pH ...), est assez intéressant puisqu'il identifie des dimensions critiques de taille des échantillons fixant le mode d'hydrolyse (à cœur ou en surface) en fonction de la structure chimique d'un polyester.

#### *III.2.1.4. L'effet de la variation de température de vieillissement sur la constante cinétique d'hydrolyse non enzymatique du PLA*

Il est bien connu que plus les températures sont élevées, plus les processus de dégradation augmentent. Cette variation peut être exprimée par l'énergie d'activation, lorsque la réaction suit une loi d'Arrhénius. Concernant le PLA, des contradictions existent dans la littérature en ce qui concerne la variation de l'énergie d'activation d'hydrolyse au voisinage de la température de transition vitreuse. Par exemple, Weir et al (Weir, 2004-a) ont montré que l'énergie d'activation de l'hydrolyse non enzymatique du PLA reste la même en dessous et au-dessus de la  $T_g$  du PLA, alors que Agrawal et al. (Agrawal, 1997) mesurent des différences significatives. Cependant, dans les travaux de Agrawal et al., le polymère étudié n'est pas un homopolymère de PLA mais un copolymère PG-co-(L)LA. Quoi qu'il en soit, selon ces auteurs, les mesures de cinétiques d'hydrolyses réalisés au-dessus de la  $T_g$  du PLA ne peuvent être extrapolés

pour prédire celles réalisées en dessous de la  $T_g$  (*Kaplan, 1998; Weir, 2004; Agrawal, 1997; Tsuji, 2007*).

### III.2.2. Le vieillissement hygrothermique

A chaque type d'application industrielle correspond un type de vieillissement représentatif du vieillissement du matériau en conditions réelles. Pourtant, dans le cas des composites à matrice polyester, les vieillissements hygrothermiques ont souvent été retenus car pouvant rendre compte de la durée de vie de ces matériaux. Un test de vieillissement accéléré hygrothermique correspond à un vieillissement en autoclave où la température et l'humidité accélèrent la dégradation des propriétés physiques et chimiques des matériaux. A l'issue de ces vieillissements des tests de corrélation en conditions réelles, sont pourtant nécessaires. Dans le cas du poly-éthylène-téréphtalate, pour une température donnée, les tests hygrothermiques sont plus dégradants que les tests hydrothermiques (immersion dans l'eau) correspondants (*Allen, 1991, Edge, 1991*). Dans le cas du PLA, des conclusions semblables ont été rapportées sur des granulés de PLA vieillis à hautes températures en autoclave. Les résultats ont permis de mettre en évidence que l'énergie d'activation en vieillissement hydrothermique était légèrement plus élevée qu'en vieillissement hygrothermique (*Mohd-Adnan, 2008*). Cependant, il faut remarquer que cette conclusion est issue d'une extrapolation ne prenant pas en compte la possible variation d'énergie d'activation en fonction de la température, au niveau de la température de transition vitreuse (*Zhou, 2008*).

Dans leur étude, Mohd-Adnan et al. n'observent aucune perte en masse lors des vieillissements hygrothermiques (aucun produit n'est élué hors des échantillons). Ceci facilite l'interprétation du suivi de la dégradation chimique en fonction du temps de vieillissement (*Mohd-Adnan, 2008*). Enfin, cette même étude réalise une comparaison des différents modèles cinétiques de dégradation et identifie les cinétiques d'ordre 1, comme étant les plus représentatives.

Des tests de vieillissement hygrothermiques en conditions douces ( $T = 5-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $HR = 5-95\%$ ) réalisés sur des films de PLA, ont montré que la plastification du matériau par l'eau pouvait être réversible dans ces conditions et que les pertes de propriétés mécaniques restaient mineures pour des temps d'exposition ne dépassant pas 200 jours (*Holm, 2006*).

Tsuji et al. ont montré que la perméabilité à la vapeur d'eau du PLA était inversement proportionnelle au taux de cristallinité, mais indépendante de la masse



molaire et du ratio L/D lactide (Tsuji, 2006-a). Quoiqu'il en soit, Siparsky et al. ont souligné que l'hydrolyse reste limitée cinétiquement par la réaction chimique d'attaque des groupements esters, et non par le transport d'eau au sein du PLA, quelle que soit sa perméabilité à l'eau (liquide ou gazeuse) (Siparsky, 1997).

Copinet et al. (Copinet, 2004) ont étudié le vieillissement du PLA par hydrolyse à 60 °C et 100 % d'humidité relative. Dans ces conditions, les vieillissements observés sont rapidement irréversibles. Le suivi des masses molaires moyennes en poids a permis d'extrapoler à partir de cette référence des constantes de vitesse de l'ordre de  $0,17 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

De même, Ho et al. (Ho, 1999-a) ont caractérisé le vieillissement de films de PLA commerciaux (Carguill-Dow et Chronopol) de 155 000, 140 000 et 77 000 Da à une température de 55 °C et une humidité relative 10%. Les résultats extrapolés, à partir de cette publication, montrent des cinétiques de l'ordre de  $0,029$  à  $0,048 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,96).

### III.2.3. Modulation des propriétés d'hydrolyse

#### III.2.3.1. Effet de la copolymérisation sur l'hydrolyse

Les copolyesters aliphatiques ont reçu beaucoup d'intérêt dans le cadre de la mise au point de bio-polymères pour application médicale (Shalaby, 1994; Schindler, 1977; Gopferich, 1996-b; den Dunnen, 1997).

Parmi eux, le PCL, le PLA, ainsi que le PGA \_poly-glycolide\_, et PEG sont les plus cités (Pitt, 1979; Ha, 1997). Les homopolymères PLA et PCL se dégradent assez lentement, et la haute cristallinité de la PCL, implique que ce polymère s'hydrolyse plus lentement que le PLA ou le PGA. Cependant, la copolymérisation d'unités aliphatiques, permet d'accéder à des caractéristiques très différentes de celles des homopolymères, puisque des cinétiques d'hydrolyse très élevées peuvent être atteintes. Les paramètres semblant contrôler les cinétiques d'hydrolyse des copolymères à base d'unités aliphatiques sont la morphologie et la cristallinité (Rashkov, 1996; Friederich von, 1997; Li, 1996). L'effet de l'incorporation d'unité de PEG dans le PLA a montré que l'influence était significative sur l'hydrolyse à partir de 10% en masse de PEG (Friederich von, 1997). De plus, dans le cas de copolymères di-bloc PLA-co-PEG, l'absorption d'eau semble être pilotée par le taux de PEG sur les premiers temps de

vieillissement alors que la cinétique globale d'hydrolyse reste piloté par la dégradation du bloc de PLA (*Friederich von, 1997; Li, 1996*).

Dans le cas des copolymères di-bloc et statistiques à base d'unités aliphatiques et d'unités aromatiques, c'est principalement la composition en unité aliphatique qui pilote la cinétique d'hydrolyse globale du composé (*Friederich von, 1997; Li, 1996*).

Globalement, à composition chimique identique, il semble que la mobilité des chaînes soit un facteur prépondérant dans l'évaluation de l'hydrolyse de polyesters (cristallinité, réticulation, ...).

#### *III.2.3.2. Effet de la réticulation sur l'hydrolyse*

La réticulation chimique peut être réalisée à l'aide de divers agents de réticulation (possédants une fonctionnalité supérieure à 2). Ces réactifs assurent le développement de branchements entre chaînes, alors que les allongeurs de chaînes réalisent un simple allongement. Les réactions se font avec des fonctions de bout de chaîne ou avec des groupements fonctionnels préalablement greffés sur les chaînes (peroxydes, photo-réticulants ou monomères trifonctionnels (*Södergard, 2002*). Dans le cas des allongeurs de chaînes, la bibliographie s'intéresse particulièrement à l'augmentation de la longueur des chaînes après dégradation (lors d'un recyclage par exemple). Cependant, aucune étude, à notre connaissance, ne s'est attachée à étudier l'effet d'allongeurs de chaînes sur la variation de cinétique d'hydrolyse.

L'utilisation d'agents de réticulation radicalaires ou photo induits peut entraîner une dégradation du PLA (*Yew, 2005, Mitomo, 2005*). L'utilisation de peroxydes dans le PLA conduit à une augmentation de la cinétique d'hydrolyse du polymère (*Mitomo, 2005*). En revanche, le greffage de fonctions réactives sur le PLA (greffage de groupements vinyliques via des peroxydes par exemple) peut entraîner la réticulation des matrices et une diminution de l'hydrolyse des matrices. Par ailleurs, l'irradiation gamma est un outil puissant de modification des propriétés des polymères, via les ruptures de chaînes et les réticulations qu'elle peut engendrer. Les ruptures de chaînes entraînent une réduction des masses molaires et une perte de propriétés mécaniques, alors que les échantillons réticulés sont plus résistants au vieillissement. De nombreux auteurs ont étudié la stérilisation de polyesters aliphatiques par irradiation gamma (*Plikk, 2006*). Récemment, l'irradiation gamma a été appliquée pour augmenter la dégradation hydrolytique de polyesters aliphatiques (*Say, 2006-a; Say, 2006-b*). Les résultats montrent que les cinétiques d'hydrolyses sont d'autant plus grandes que les

échantillons sont fortement irradiés. En revanche, en présence de monomères portant des insaturations, les matrices vont préférentiellement réticuler sous l'influence des rayonnements. Des études récentes ont également étudié l'amélioration des propriétés thermiques du PLA par irradiation gamma en présence d'agents de réticulation (Milicevic, 2005). De plus, l'irradiation de mélanges P(L)LA/P(D)LA, en présence d'agents multifonctionnels a montré une baisse significative des cinétiques de biodégradation (Quynh, 2007) suggérant une plus faible aptitude à l'hydrolyse enzymatique. Enfin, l'étude de la dégradation de polyesters aliphatiques réticulés a montré qu'il était possible de modifier les cinétiques de relargage de principes actifs (Loo, 2008; Chia, 1980). De même, l'étude de la dégradation hydrolytique (immersion dans de l'eau tamponnée à pH = 7,4 et T = 37 °C) d'échantillon de mélanges PLA/monomères photo-réticulants irradiés, a montré des résultats contrastés sur l'influence des irradiations sur la tenue au vieillissement (Phong, 2010). Le taux de réticulation a augmenté avec les quantités d'agents et les doses d'irradiation. L'hydrolyse a été freinée et les propriétés mécaniques initiales maintenues, malgré la dégradation de la phase amorphe.

Ainsi, l'obtention d'un ratio minimal entre dégradation et réticulation, semble être une piste intéressante pour réduire la sensibilité à l'eau du PLA (Waldron, 1985). A cet effet, de faibles doses d'irradiation ainsi que des taux non négligeables d'agent de réticulation (de 1 à 3% en masse) semblent être adaptés (Yoshii, 2003; Abdel-Rehim, 2004). De plus, le nombre de fonctions portés par les agents de réticulation sont directement proportionnels aux taux de réticulations possible, à concentration constante (Waldron, 1985; Abdel-Rehim, 2004). Concernant le PLA, plusieurs études ont utilisé des agents trifonctionnels (Milicevic, 2005; Mitomo, 2005; Quynh, 2007; Jin, 2002) mais une seule à notre connaissance a testé des agents tetrafonctionnels (Phong, 2010). L'utilisation de l'irradiation gamma est un outil versatile ayant un large spectre d'application et permettant d'obtenir des résultats prometteurs. Quoiqu'il en soit, les coupures de chaînes qui sont issues de l'irradiation ont tendance à détériorer l'intégrité des propriétés mécaniques des matériaux.

En conclusion, on peut dire que la variation de la mobilité des chaînes joue un rôle prépondérant sur la cinétique d'hydrolyse. En effet, la génération de réticulations au sein du polymère induit de fortes baisses de la vitesse de dégradation. Cependant, les mécanismes mis en jeu lors de ces réticulations peuvent bien souvent modifier les structures et altérer d'autres propriétés.

### III.2.3.3. Effet de mélanges sur l'hydrolyse

De façon générale, cinq facteurs principaux peuvent influencer sur la tenue à l'eau lorsque des charges (ou des mélanges polymères) sont additivés (Tsuji, 2007) :

- La miscibilité et la dispersion
- L'hydrophilie
- L'acidité (ou la basicité) des groupements fonctionnels impliqués
- La forme et la taille des domaines des additifs ou des polymères (en cas d'immiscibilité)
- Les masses molaires des constituants

Les additifs incorporés au PLA afin de modifier sa cinétique d'hydrolyse sont nombreux. Par exemple, les citrates d'esters (Labrecque, 1997), la silice mésoporeuse (Shirakase, 2005), le lactide (Nakamura, 1989), la thioridazine (Chem. Pharm. Bull., 37, 1954-1956 (1989)) et l'acide laurique (Renouf-Glauser, 2005) accélèrent cette cinétique, alors que le carbonate de zinc ou le carbonate de calcium la ralentissent (Tracy, 1999). Par ailleurs, des effets contradictoires ont été observés concernant l'incorporation de nano-argiles (Paul, 2005; Ray 2003; Maiti, 2003; Ratto, 1999; Zhou, 2008; Someya, 2007; Wu, 2006; Lee, 2002; Wu, 2007).

De nombreuses études se sont attachées à modifier la sensibilité à l'hydrolyse (ainsi que la biodégradation) du PLA par mélange avec d'autres polymères de cinétique d'hydrolyse élevée (Tsuji, 2007). Par exemple, l'addition de poly-éthylène-glycol (PEG) (Nijenhuis, 1996) ou de poly-vinyl-acétate (PVA) (Pitt, 1992; Tsuji, 2001-a) ont largement été employés pour des applications médicales dans l'optique d'augmenter la sensibilité à l'hydrolyse. Les constantes cinétiques de la réaction d'hydrolyse peuvent alors être augmentées d'un facteur  $\sim 5$  (typiquement de  $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  à  $10,9 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , à  $T = 37^\circ\text{C}$ ).

D'autres mélanges ont également été étudiés comme les mélanges à base de copolymères P(L,D)LA-co-GA) et du PVA, ou du PEG ou l'augmentation de l'hydrolyse était fonction du taux d'incorporation du deuxième constituant dans le mélange (Pitt, 1992; Pitt, 1993), poly(ethylene oxide) (PEO) (Younes, 1988; Nakafuku, 1993; Nakafuku, 1996; Nijenhuis, 1996; Sheth, 1997; Yang, 1997; Tsuji, 2000-e).

L'hydrolyse non enzymatique des mélanges incorporant des polymères plus hydrophiles que le PLA ou des copolymères P(L,D)LA a, de façon générale, montré

une augmentation de la cinétique d'hydrolyse, comme dans le cas des mélanges avec la cellulose (*Nagata, 1998*). Cependant, une exception correspond à l'acide pluronique (*Park, 1992*). Pour tous ces mélanges les propriétés mécaniques sont également significativement modifiées par rapport à celles du PLA pur.

Dans le cas des mélanges avec du poly-acide-aspartique-co-poly-acide-lactique, les cinétiques d'hydrolyse et de biodégradation sont augmentées. De plus, la tenue en température est augmentée (*Shinoda, 2003-a, Shinoda, 2003-b*).

D'autres études plus « exotiques » ont mélangé des ionomères au PLA et ont observé une augmentation de sa cinétique d'hydrolyse non enzymatique (*Xanthos, 2008*).

La diminution de la cinétique d'hydrolyse du PLA par mélange a été obtenue dans le cas des mélanges P(L)LA/P(D)LA m/m 50/50 (*Tsuji, 2000-d*). Dans cette étude, alors que les cinétiques d'hydrolyse des constituants purs, le PLA et le P(D)LA, étaient respectivement de  $1,63 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  et  $2,48 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  à  $T = 37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , celle du mélange était de seulement  $8,45 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ , soit une réduction d'un facteur  $\sim 3$ .

L'effet de compatibilisants sur la tenue à l'hydrolyse de mélange est ambigu. De façon générale, les mélanges étudiés sont des mélanges entre des polymères ayant des cinétiques d'hydrolyse différentes. Ainsi, la compatibilisation de l'ensemble permet d'atteindre des cinétiques d'hydrolyse intermédiaires (*Wu, 2003*). L'effet de la morphologie de mélanges sur l'hydrolyse a été mise en évidence dans le cas de micro-cavités par exemple (*Drumright, 2000*). Dans le cas des mélanges non compatibilisés, les mécanismes mis en jeu semblent légèrement différents puisque les cinétiques de prises en eau, en début de vieillissement sont supérieures. En revanche, aucune référence ne conclue sur d'éventuelles variations des cinétiques d'hydrolyse dans le cas de mélanges non compatibilisés, par comparaison aux composés purs.

### III.3. Dégradation du PLA en fondu

Il est bien connu que la stabilité du PLA en fondu est médiocre. En effet, plusieurs réactions conduisant à une baisse de masse molaire sont susceptibles de se produire durant les étapes de mise en forme. Les principaux paramètres de ces réactions sont le taux de catalyseur présents dans le polymère, la présence de traces d'eau ou de monomère résiduel, la structure chimique (*Ortyl, 2002; Nishida, 2003*) et les conditions de mise en œuvre (température, utilisation du vide ...). Tsuji distingue quatre **réactions**

**non radicalaires** et un certain nombre qui, au contraire, font intervenir **des ruptures homolytiques de liaisons** (Tsuji, 2007). Les réactions non radicalaires sont :

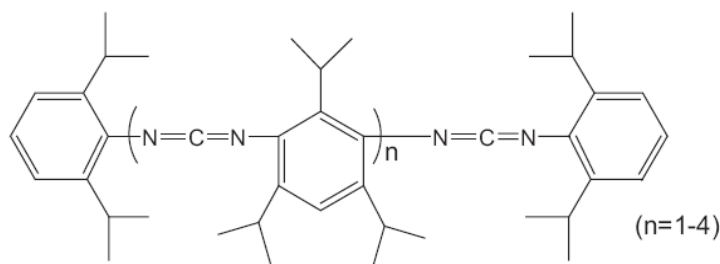
- Réaction de trans-estérification intra-moléculaire (catalysées par les traces d'amorceurs)
- Réaction de trans-estérification inter-moléculaire (catalysées par les traces d'amorceurs)
- Réaction de cis-élimination (qui s'apparente à une réaction de type Norrish (II) sous irradiation UV)
- Hydrolyse (due aux traces d'eau contenues dans le polymère)

Ces mécanismes non radicalaires ne permettent pourtant pas de rendre compte de l'ensemble des observations. En effet, la variation du ratio L/D lactide du PLA (racémisation) au cours de sa dégradation en fondu suggère que des ruptures radicalaires, permettant le passage par un intermédiaire ayant une orbitale  $sp^2$  vacante, se produisent durant le vieillissement (McNeel, 1985; Kopinke, 1997). Ces mécanismes conduisent à la formation de lactide ou à des réactions d'énolisation.

Plusieurs techniques permettent de réduire considérablement la sensibilité à la dégradation en fondu du PLA. Après polymérisation, les monomères résiduels sont retirés par extraction ou par évaporation sous vide (Drumright, 2000). Les groupements hydroxydes terminaux sont généralement coiffés avec des agents appropriés (anhydrides, di-isocyanate) (Wang, 2002; Kylmä, 1997). De plus, avant le traitement thermique les granulés sont séchés sous pression réduite afin de limiter l'humidité résiduelle (Schmack, 2001). En outre, il a été observé que la réticulation peut diminuer la sensibilité du PLA en fondu (Quynh, 2007; Milicevic, 2005). Divers stabilisants sont également additivés au PLA dès les étapes de synthèse. Ces derniers sont plus généralement utilisés dans la mise en œuvre des polyesters commerciaux. De surcroît, ils présentent des propriétés de synergie avec les allongeurs de chaîne et les agents de réticulation. On distingue les stabilisants de mise en œuvre communs (stabilisants en phase fondue et antioxydants) et des inhibiteurs de réaction (trans-estérification et dépolymérisation). Les inhibiteurs de mise en œuvre limitent le jaunissement des polymères par oxydation ainsi que la chute de viscosité intrinsèque. Ils peuvent être à base de phénols encombrés (donneurs d'hydrogène) ou de phosphites (décomposeurs d'hydroperoxyde). Aucun agent spécifique au PLA n'a été décrit. Pourtant, le tris(nonyl-phenyl) phosphite (TNPP) est régulièrement cité pour son efficacité sur les polyesters aliphatiques (Cicero, 2002). Les inhibiteurs de trans-estérification sont

principalement utilisés pour les mélanges binaires de polyesters commerciaux. Ces derniers limitent la baisse de l'indice de polymolécularité de ces polymères en phase fondue. Ces additifs sont principalement à base de phosphates inorganiques (*Avérous 2008*). En parallèle, les dés-activateurs de métaux permettent d'empêcher d'éventuelles catalyses de dépolymérisation. Les principaux agents issus de la littérature sont des composés organophosphorés (*Scheirs, 2003*). Des bases ont également été utilisées comme additifs pour capter les terminaisons acides des polyesters. Une étude (*Fukuda, 2002*) montre l'influence de phosphate de calcium et de carbonate de calcium sur la stabilisation de copolymères à base de lactide. La dégradation peut être diminuée de plus 40% pour des taux de charges de l'ordre de 30%.

Dans la mesure où l'acide lactique fait partie des produits de dégradation en fondu du PLA, et que ce dernier est susceptible d'accélérer la dégradation, l'utilisation de séquestrants spécifiques a été réalisée. De tels produits peuvent être des polycarbodi-imide, qui sont utilisés depuis les années 1960. Ces derniers se comportent comme des capteurs d'eau mais aussi comme des capteurs de fonctions acides. Les fonctions amides peuvent en effet réagir avec les groupements hydroxydes ou acides pour donner des groupements urée inertes. Par exemple, l'addition de seulement 0.5% en masse de polycarbodiimide à un PET partiellement préséché permet le maintien de toutes ses propriétés lors de son extrusion (*Scheirs, 2003*). De plus, ces composés ont également été utilisés pour améliorer la résilience et la tenue aux solvants du polyéthylène-téréphtalate (PET), de polyamides ou de poly-uréthanes (*Posthumus, 2007; Hesselmans, 2006*). Plusieurs brevets traitant de l'incorporation de poly-carbodi-imide (Figure I.17) dans le PLA existent, pour des applications textiles et emballage en particulier (*Tanaka, 2007*). Quoi qu'il en soit le détail des réactions a été caractérisé : les poly-carbodi-imides peuvent réagir avec les molécules d'eau, d'acide lactique ou les groupements terminaux hydroxydes ou carboxyles du PLA. Ainsi, c'est à la fois l'hydrolyse et la dégradation thermique du PLA qui peuvent être améliorés par ces composés. Il faut cependant noter que leur utilisation pose des soucis écotoxicologiques (*INERIS, 2010*).



**Figure I.17 : Structure chimique d'un carbo-di-imide (Yang, 2008)**

Divers composés adaptés à la stabilisation radicalaire, tels que la quinone, la tropolone (*Wachsen, 1997*), la p-benzoquinone et l'hydroquinone (*Pillin, 2008*) ont déjà permis de stabiliser la dégradation par oxydation du PLA en fondu. Cependant, ces derniers se sont révélés insuffisants pour permettre au PLA d'être mis en forme plusieurs fois.

En conclusion, la littérature du PET étant plus fournie que celle du PLA, les principaux additifs commerciaux utilisés sur le PET peuvent permettre d'envisager des solutions aux problèmes inhérents aux polyesters, qui seront sûrement appliquées d'ici peu aux polyesters aliphatiques (allongeurs de chaînes, desséchants internes, stabilisants, anti-hydrolyse, piègeurs d'acides, ...)

### III.3.1. Voies de contrôle de l'oxydation : les catalyseurs d'oxydation

Un des objectifs de cette étude est de parvenir à développer des matériaux dont la fragmentation en fin de vie est contrôlée. L'une des pistes de recherche pouvant permettre de répondre à cette problématique semble être l'utilisation de catalyseurs d'oxydation. Ces derniers ont principalement été étudiés dans le cas de mélanges à base de polyoléfines. Dans la suite, un bref condensé de ces recherches sur cette thématique est réalisé, ainsi qu'un aperçu des quelques études ayant étudié la photo-sensibilisation du PLA.

Les principaux matériaux oxo-dégradables étudiés dans la littérature sont des films à base de polyoléfines. Ces polymères sont susceptibles de connaître une réaction en chaîne de dégradation radicalaire suite à un amorçage thermique ou photo-chimique (*Clarival, 2003; El-Rehim, 2004*). La vitesse de dégradation de ces polymères dépend alors de la température, de l'intensité d'exposition aux rayonnements (saison, situation



géographique, enfouissement du matériau...) et de l'humidité. Dans un premier temps, cette dégradation conduit à la fragmentation des matériaux. Par la suite, le phénomène de dégradation est susceptible de donner des oligomères fonctionnels, dont la structure chimique peut être très proches des produits de dégradation observés lors du compostage de polyesters aliphatiques. Cependant, dans le cas des polyoléfines, et de la plupart des plastiques de grande diffusion, **les dégradations en conditions classiques d'utilisation ne sont pas suffisamment rapides pour qu'une biodégradation importante puisse être mesurée relativement rapidement (comme dans le cas des polyesters aliphatiques en conditions de compostage).**

Le polyéthylène et le polypropylène, par exemple, ne se fragmentent rapidement que s'ils comportent **des agents oxydants, photo-, et/ou thermo-sensibilisants**. De nombreux termes qualifient ces types d'additifs, on retient par exemple, les termes « agents pro-dégradants », « agents pro-oxydants » ou encore « thermo-inducteurs ». Ces différences d'appellations peuvent se justifier au vu des différents mécanismes de dégradation possibles. Pour autant, par soucis de simplification, seul le terme « additif d'oxydation » est retenu dans la suite. S'il n'est pas complètement rigoureux, il a le mérite de simplifier grandement l'approche de ce type de matériaux. De plus, le terme « oxydant » se rapproche du qualificatif « oxo-dégradable » qui rend compte simultanément de la sensibilité à l'oxydation induite par photo-vieillessement et/ou vieillissement thermique. Grâce aux nombreuses études réalisées sur les polyoléfines, et notamment initiées par Scott, la fragmentation de ces matériaux peut être assez bien contrôlée pour des périodes allant de 15 jours à 3 ans (*Scott, 2000*).

Cependant les cinétiques de biodégradation mesurées sont beaucoup plus lentes que celles des polyesters aliphatiques, pour des conditions similaires. De plus, un débat fait actuellement rage sur le fait que l'intégralité des produits de dégradation, issus de l'étape de fragmentation des polyoléfines, puisse être biodégradée à long terme. Pour répondre à cette question de nouvelles méthodes de mesure de biodégradation sont actuellement développées, comme la mesure de l'efficacité métabolique en compost (*Taylor, 1981*) ou la mesure de l'énergie consommée par des bactéries en compost (*Koutny, 2006*). Par ailleurs, certains agents complexants tels que les dithiocarbamates ou les stéarates susceptibles d'avoir été incorporés dans certains mélanges maîtres commerciaux, par le passé, ont posé des problèmes toxicologiques. Officiellement, ces additifs commerciaux ont été retirés des mélanges maîtres commerciaux. Il n'en reste

pas moins que la nature de ces mélanges maîtres doit être connue et évaluée d'un point de vue éco-toxicologique.

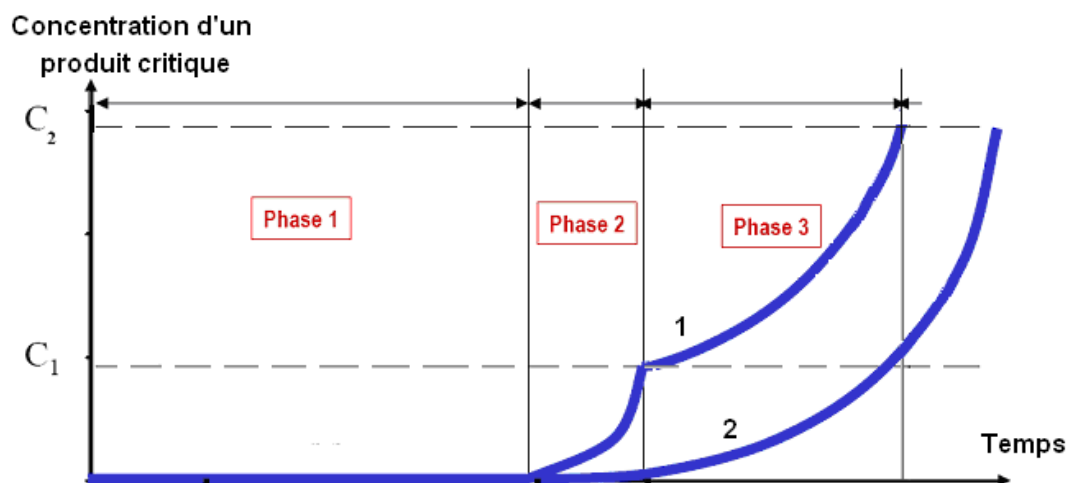
L'utilisation des additifs oxydants dans les polyoléfines a été développée selon deux voies différentes. La première approche, dite de Scott-Gilead, est la moins répandue, et utilise des complexes d'ions métalliques (Ni(II) ou Fe(III)) jouant un double rôle. Ces anti-oxydants, se transforment, sous l'action répétée de la température et/ou du photo-vieillissement et en présence d'oxygène, pour donner des espèces oxydantes. Ainsi, un seul composé joue deux rôles, celui de stabilisant dans un premier temps, et celui d'additif d'oxydation dans un deuxième temps. La deuxième approche, qui est la plus répandue, consiste à additiver un polymère d'un mélange d'anti-oxydants et d'additifs d'oxydation. Les additifs d'oxydation, principalement utilisés, sont des mélanges de complexes d'ions métalliques : Fe(II), Co(II), Cu(II), Cu(I) ou Mn(II). Le rôle de l'agent complexant est principalement d'assurer la dissolution d'ions métalliques dans des matrices de polyoléfines apolaires. La formulation de ce type de mélange, dont le principe d'action est pourtant simple, nécessite en fait une bonne connaissance de la nature des catalyseurs additifs (ainsi que des stabilisants) utilisés, de leurs quantités, et de l'épaisseur du film plastique.

Le mécanisme d'oxydation des films à base de polyoléfine peut être résumé très simplement à partir de trois étapes (Figure I.18). Les mélanges initiaux contiennent la matrice de polyoléfine, des stabilisants, des thermo-inducteurs, des photo-inducteurs et toutes sortes de charges (pigments, agents de mise en forme ...). Toutes les étapes décrites se font en présence d'oxygène:

**Phase 1 :** Stockage et utilisation du matériau (vieillissement climatique). Etape d'induction au niveau de l'oxydation. Les stabilisants jouent leur rôle puis se désactivent à la fin de l'étape. Variation des propriétés fonctionnelles négligeables durant la durée de vie.

**Phase 2 :** Photo ou thermo oxydation, initiation du processus de dégradation en chaîne. Le photo-inducteur joue son rôle dans le scénario (1) en présence d'un rayonnement UV. Etape de fragmentation : évolution de la structure chimique jusqu'à la perte des propriétés mécaniques.

**Phase 3 :** Dégradation par thermo-oxydation, hydrolyse, ... c'est l'étape de dégradation en chaîne. Deux scénarios possibles selon que les films sont exposés à la lumière (1) ou simplement enterrés (2). Le thermo-inducteur joue son rôle. La masse moléculaire baisse significativement.



**Figure I.18 : Schéma idéal représentant la concentration d'une espèce critique en fonction du temps d'une polyoléfine additivée de catalyseurs d'oxydation thermo et photo sensibles. Le schéma n°1 correspond à des matériaux soumis à un vieillissement climatique (en extérieur), le schéma n° 2 correspond à des matériaux enfouis (Lemaire, 2010)**

Le débat autour de l'application commerciale des additifs d'oxo-dégradation dans des polymères de grande diffusion n'est pas clos. En effet, les mesures d'éco-toxicité à court terme des différents masterbatches commerciaux n'ont pas été publiées à l'heure actuelle (Lemaire, 2010). De plus, il existe un certain manque de recul au niveau de l'impact à long terme des résidus de dégradation de ces matériaux dans le sol, mais aussi sur les organismes vivants (d'ailleurs c'est également le cas pour les polyesters aliphatiques...). De plus, même si la dose d'irradiation UV (ou de dégradation thermique) nécessaire au déclenchement de la dégradation de ces matériaux est quantifiable, des doutes persistent concernant l'évolution de cette dégradation, en cas d'enfouissement (cas des films de paillages).

En termes d'application « dégradable », les polyesters aliphatiques compostables sont actuellement supérieurs aux polyoléfines oxo-dégradables dans la mesure où ces dernières ne sont applicables qu'aux films et non aux pièces massives (aucune norme de compostabilité n'existe à l'heure actuelle pour les pièces massives à base de polyesters aliphatiques ...). Par ailleurs, il faut savoir qu'aucune norme ne précise à l'heure actuelle les conditions d'utilisation, de récupération, de compostage ou d'enfouissement des matériaux oxo-dégradables.

A notre connaissance, aucune étude n'a évalué l'incorporation d'additifs d'oxydation dans des polyesters aliphatiques tels que le PLA. Cependant, plusieurs auteurs étudient l'effet d'un photo-sensibilisant, le TMPD (N,N,N',N''-tetraméthyl-p-phenylenediamine) (*Tsuji, 2005; Sakai, 2001*). Tsuji et al. (*Tsuji, 2005*) étudient des mélanges à base de PLA avec différents taux d'incorporation de TMPD. La cinétique de dégradation du PLA est directement fonction du taux d'incorporation de cet additif. Aucune mesure de biodégradabilité n'a cependant été réalisée par la suite.

Ainsi, l'étude de mélanges à base de polyesters et de catalyseurs d'oxydation peut présenter un intérêt à la fois sur le plan fondamental et sur l'aspect applicatif. L'objectif étant de permettre l'augmentation de la fragmentation des polyesters avant l'étape de bio-assimilation durant la biodégradation en fin de vie. En comparaison à l'approche qui consiste à additiver les polyoléfines pour tenter de les rendre biodégradables, cette approche présente l'avantage que l'éco-toxicité à court terme des produits de dégradation des polyesters aliphatiques est bien connue.

### **III.4. Conclusion**

Cette étude de la littérature des modes de dégradation des polymères et plus précisément de celle des polyesters aliphatiques a mis en avant les principales limitations actuelles de ces matériaux : leur fragilité, leur tenue à l'eau et le contrôle de leur fragmentation. Concernant les vieillissements UV, cette étude met en avant que certains mécanismes réactionnels ne sont pas encore bien déterminés et qu'il est envisageable de catalyser la fragmentation par oxydation de ces matériaux. La principale voie d'étude choisie est celle des mélanges polymères, par opposition aux mélanges plastifiés dont la tenue au vieillissement n'est pas idéale. Les propriétés mécaniques et la microstructure de ces mélanges est ensuite étudiée. Par la suite leur durabilité est évaluée lors de divers tests de vieillissements climatiques, et caractérisée à l'aide du suivi des propriétés mécaniques, des masses molaires moyennes, de la prise en eau et de la microstructure. A cet effet, les vieillissements hygrothermiques sont retenus pour leur représentativité. Enfin, la catalyse de la fragmentation est évaluée à l'aide de tests de photo-vieillissement accélérés. Sur base de cette étude, les chapitres 4 et 5 s'intéressent à la résistance à l'hydrolyse et à l'oxydation de mélanges à base de PLA. De plus, la catalyse de la fragmentation est également étudiée grâce à l'incorporation de catalyseurs spécifiques, dans le chapitre 5.

## IV. Conclusion

Cette partie bibliographique a permis de présenter l'ensemble des polymères biodégradables et d'identifier un certain nombre de propriétés et de caractéristiques du PLA en soulignant ses limitations et les voies d'améliorations possibles. La recherche d'un fort module d'Young combinée à une résilience élevée, implique de s'intéresser en priorité aux mélanges de polymères ainsi qu'au renforcement du PLA par des modifiants à l'impact. La présentation de l'ensemble des bioplastiques a permis de mettre en évidence les principaux polymères disponibles commercialement à l'heure actuelle ainsi que leurs propriétés respectives. La piste des mélanges polymères semble être la plus prometteuse pour l'amélioration de la résilience du PLA, tout en assurant de faibles pertes en module d'Young.

La littérature concernant l'hydrolyse des polyesters suggère que des mélanges compatibilisés ou réticulés peuvent avoir des tenues au vieillissement hydrolytique plus importantes. En revanche, les études concernant la variation de la biodégradabilité des polyesters montrent que ce sont les mélanges présentant les plus grandes mobilités de chaînes qui sont susceptibles d'être les plus biodégradables. Par ailleurs, l'aspect du contrôle de la biodégradabilité des polyesters aliphatiques, tels que le PLA, par l'incorporation de catalyseurs d'oxydation (photo-sensibilisants, thermo-sensibilisants ...) semble une voie d'étude intéressante et innovante. De plus, à l'heure actuelle, les mécanismes de photo-vieillissement du PLA ne sont pas complètement identifiés.

Sur base de cette étude bibliographique, nos travaux se sont structurés de la façon suivante. L'amélioration de la résilience des matrices à base de PLA en comparant l'effet de l'incorporation de modifiants à l'impact à celui de polyesters aliphatiques biodégradables de faible module d'Young, a été réalisée dans le chapitre 3. L'étude des interactions des mélanges vierges, ainsi que la compatibilisation de certains d'entre eux, sont abordées. Le chapitre 4 caractérise la résistance au vieillissement hygrothermique des mélanges, identifiés dans le chapitre 3 et qui présentent les meilleures propriétés mécaniques. Enfin, L'étude de l'amélioration et du contrôle de la phase de fragmentation du PLA, mélangé avec un modifiants à l'impact et un agent de polycondensation, est discutée dans le chapitre 5.

# **Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales**

# **I. Introduction**

Dans le cadre de l'étude concernant le développement d'une matrice biodégradable pour application dans des composite à base de fibres de verre, plusieurs mélanges de matériaux sont testés. Dans un premier temps, les polymères constitutifs de ces mélanges sont présentés puis les différents additifs (agents de polycondensation et de réticulation sous rayonnements gamma, modifiants au choc, catalyseurs d'oxydation). L'ensemble de projet ayant pour but principal de produire des matériaux industrialisables à très court terme, nos recherches se concentrent sur des matériaux disponibles commercialement et dont les prix ne rendent pas le transfert à une échelle industrielle rédhibitoire. L'objectif n'est donc pas de développer de nouveaux polymères ou de réaliser des modifications chimiques lourdes sur des polymères existants, mais bien de proposer des solutions applicables et viables pour les partenaires du projet se situant plus en aval de nos développements.

Dans un deuxième temps, les différentes techniques de mise en forme, de synthèse et de modification chimique en masse seront développées.

Ensuite, les essais ayant permis d'étudier les propriétés mécaniques des mélanges, ainsi que leurs caractéristiques microscopiques et chimiques seront détaillés. Le principe de chacun de ces essais ainsi que les conditions expérimentales utilisées sont détaillés.

Enfin, les principes des vieillissements hygrothermiques, photochimiques et thermiques mis en œuvre seront exposés.

## **II. Présentation des matériaux de base utilisés dans cette étude**

### **II.1. Le poly-(L)-lactide**

Le principal composant des mélange étudié est le poly-(L)-lactide, noté PLA. Deux types de PLA ont été testés (Tableau II.1) :

- Le Terramac TE-7000, fourni par la société Unitika, noté PLA-U (teneur en D lactide 11 % molaire)
- Le NatureWorks 7000D fourni par la société NatureWorks, noté PLA-NW (teneur en D lactide 7 % molaire)

Ces grades de PLA sont choisis pour leur représentativité dans le domaine commercial. Dans le cas du PLA-U, ce dernier est en particulier célèbre pour son utilisation comme boîtier de téléphones portables ainsi que pour ses applications dans l'automobile (*Unitika, 2010*). Le PLA-NW en revanche, est rapporté pour des préparations de mélanges maîtres ou comme fibre synthétique de performance (*NatureWorks, 2010*).

## **II.2. Le poly- $\epsilon$ -caprolactone**

La P $\epsilon$ CL étudiée (grade CAPA 6500) est fournie par la société Perstorp. Ce grade de P $\epsilon$ CL est utilisé dans un grand nombre d'applications médicales (sutures bio-résorbables, système de libération contrôlée de médicaments ...). Les caractéristiques de la P $\epsilon$ CL sont données dans le Tableau II.1.

## **II.3. Le poly-butylène-succinate**

Le poly-butylène-succinate utilisé dans cette étude est le GS Pla AZ, un grade commercial de la société Mitsubishi Chemical Corporation. En fait, il s'agit d'un copolymère contenant également quelques unités d'un troisième monomère, l'acide lactique, à hauteur de 3 % en mole, ce qui justifie que certains auteurs l'appellent le PBSL. Toutefois, il sera noté PBS dans le manuscrit. Ce grade est utilisé dans un grand nombre d'applications commerciales comme l'emballage alimentaire, les cartes imprimées, les films, les étiquettes, des pièces plastiques diverses pour l'immobilier. Les caractéristiques du PBS sont données dans le Tableau II.1.



**Tableau II.1 : Principales caractéristiques des matériaux utilisés**

<b>Nature chimique</b>	<b>Nom commercial</b>	<b>Fournisseur</b>	<b>Abréviation</b>	<b>Caractéristiques moléculaires (Mn, I, CES, THF, 30 °C)</b>	<b>Données physico-chimiques (Tf, Tv)</b>
Poly(lactide)	Terramac TE-7000	Unitika	PLA-U	Mn = 123 500 Da (I = 1,72)	Tf = 174 °C, Tv = 61 °C
Poly(lactide)	NatureWorks 7000D	NatureWorks	PLA-NW	Mn = 179 200 Da (I = 1,75)	Tf = 152 °C, Tv = 58 °C
Poly-ε-caprolactone	CAPA 6500	Perstorp	PεCL	Mn = 114 200 Da (I = 1,3)	Tf = 59 °C, Tv = - 60 °C
Poly-butylène-succinate-co-lactate	GS Pla AZ	Mitsubishi	PBS	Mn = 85 600 Da (I = 3,1)	Tf = 115 °C, Tv = -40 °C

## II.4. Les agents de polycondensation et de réticulation sous rayons gamma

L'intérêt de réticuler un polymère biodégradable est double puisque, d'une part il est possible d'imaginer améliorer les propriétés mécaniques de ce polymère, et d'autre part, de retarder son hydrolyse.

Récemment, une large littérature s'est intéressée à la compatibilisation de mélanges polymères à l'aide d'agents de polycondensation. Parmi ces approches, l'utilisation de molécules di- ou multi-fonctionnelles est la plus utilisée. Ces réactions conduisent au branchement de groupes fonctionnels réactifs en bout de chaîne permettant à ces dernières de réagir entre elles. Les groupements di-fonctionnels (hydroxyle, acide carboxylique, anhydride, amine, et époxy) connaissent un réel engouement et sont déjà rapportés dans la littérature. Cependant, leur utilisation nécessite régulièrement des conditions drastiques (vide, ou gaz neutre, grande quantité, température, catalyseur ...) (*Bikiaris, 1996*) afin d'augmenter les taux de rendement. Afin de répondre aux préoccupations écologiques soulevées par les conditions d'utilisation précitées, cette étude teste des molécules multifonctionnelles (fonctionnalité supérieure à 3) susceptibles d'augmenter la probabilité de réaction et donc l'efficacité recherchée. Cependant, il faut remarquer que, de façon générale, les allongeurs de chaîne et les compatibilisants multifonctionnels ont rencontré assez peu de succès jusqu'à présent à cause de leur faible fenêtre de processabilité (transition entre allongement de chaîne et réticulation difficilement contrôlable). Un certain nombre de composés multifonctionnels sont disponibles sur le marché (*Dhavalikar, 2001*).

Cette étude propose de compatibiliser, dans des conditions d'extrusion assez douces, des mélanges de polymères à l'aide d'agents multifonctionnels (Tableau II.2) :

Le Joncryn ADR4368-CS, noté SMGA

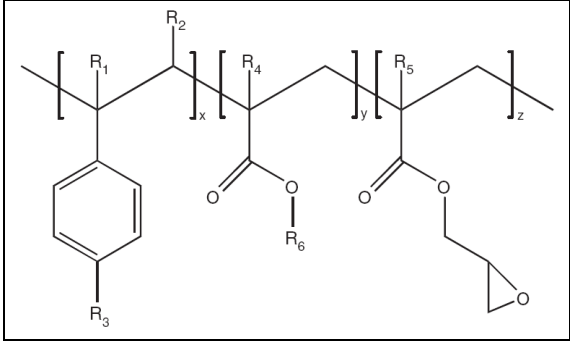
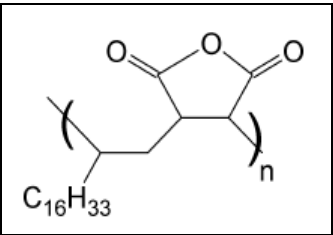
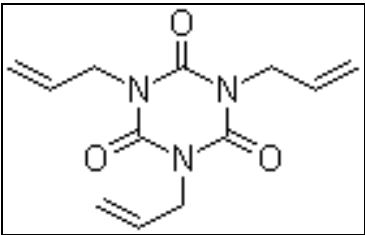
Le Poly(anhydride maléïque-alt-1-octadécène), noté PMAH

Et le Triallyl Isocyanurate, noté TAIC

Le SMGA est un oligomère styrène-co-acrylique de bas poids moléculaire ( $M_w \sim 6800$  g/mol) avec une fonctionnalité moyenne ( $f$ ) de 9 fonctions méthacrylate de glycidyle et une polydispersité supérieure à 3. La formule de cet oligomère est donnée

dans le Tableau II.2 où  $R_{1-5}$  peuvent correspondre à H,  $CH_3$  ou un groupement alkyle,  $R_6$  est un groupement alkyle et x, y et z sont compris entre 1 et 20. Utilisé dans les applications de recyclage de polyester, le SMGA est typiquement incorporé à des taux assez faibles, de 0,1 à 0,2 % en masse pour réaliser des allongements de chaîne (1 % en masse pour réaliser des branchements). Par ailleurs, il faut savoir que les fonctions méthacrylate de glycidyle réagissent préférentiellement avec des fonctions acides aliphatiques, qu'avec des fonctions alcool aliphatique (facteur 10 en moyenne) (*Vollhardt, 2004*).

**Tableau II.2 : Principales caractéristiques des agents de polycondensation et de réticulation sous gamma**

	SMGA	PMAH	TAIC
			
Densité (à 25°C)	1,08	0,97	1,16
Tf (°C)	80	125	150
Tv (°C)	54	55	-
M <sub>w</sub> (g/mol, PS, CHCl <sub>3</sub> , 25°C)	6800	48 000	249,3
f	9	315 (en mg de KOH/g)	6

Le PMAH est un copolymère ayant un ratio-molaire de 1:1 en octadécène et anhydride maléique, fourni par Aldrich. La structure chimique et les principales propriétés sont données dans le Tableau II.2. Ce dernier est rapporté dans plusieurs études intégrant du PLA et des polymères dendritiques (*Bhardwaj, 2007*). Les groupements anhydrides sont susceptibles de réagir avec les extrémités hydroxydes des polyesters.

Le TAIC, dont la structure chimique et les principales propriétés sont données dans le Tableau II.2, a également été fourni par la société Aldrich. C'est un monomère couramment utilisé pour les réactions de réticulation sous irradiation gamma dans l'industrie des modifications post-mise en forme. Quand le polymère est soumis à des fortes doses d'irradiation (rayons gamma par exemple) il est susceptible de former des intermédiaires radicalaires réactifs qui peuvent alors conduire à la formation de nouvelles liaisons. Le principe est résumé dans le paragraphe 3.5 de ce chapitre. Dans cette étude, l'objectif est d'obtenir un effet réticulant pour diminuer la perméabilité de l'eau dans la matrice PLA, ainsi qu'un effet compatibilisant pour des mélanges à base de PLA étudiés par ailleurs. Le TAIC est directement introduit et dispersé au sein du polymère durant la phase d'extrusion, à l'aide d'un pousse-seringue chauffé à 35 °C afin de diminuer la viscosité du TAIC. L'irradiation se produit après extrusion (avant ou après mise en forme par moulage par injection).

## **II.5. Les modifiants au choc**

Les modifiants au choc (Impact modifiers) sont une famille importante d'additifs qui permettent de compenser la fragilité intrinsèque de certains polymères. Il s'agit généralement de composés élastomériques capable de dissiper de l'énergie lors de la propagation de fissures. Pour être efficace, ces additifs doivent être finement dispersés dans la matrice et, si possible, présenter une bonne compatibilité avec celle-ci. Dans certains cas, la compatibilité peut être réalisée par réaction chimique entre la matrice et le modifiant qui porte alors des groupements réactifs.

Avec le développement des biopolymères, les producteurs de polymères ont adapté leur arsenal d'additifs et désormais des modifiants choc dédiés au PLA sont disponibles sur le marché. Dans cette étude, nous nous proposons d'étudier 5 produits appartenant à 3 gammes commerciales : Biomax® Strong, Biostrength® et le Lotader®.

Les produits Biomax® Strong 100 et Biomax® Strong 120 (Dupont) sont des copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyl. Leur utilisation est conseillée pour réduire la fragilité du PLA tout en conservant une certaine transparence. Les taux préconisés se situent entre 5 et 10% en masse.

Les additifs Biostrength® (Arkema) regroupent une famille de modifiant choc utilisés respectivement dans les applications opaques et transparentes du PLA et une famille d'agents de mise en oeuvre capable d'améliorer les propriétés visco-élastique du PLA. Le Biostrength 130 est un modifiant base acrylique tandis que le Biostrength 150 est un modifiant de type MBS (méthacrylate de méthyl-butadiène-styrène).

Le Lotader® AX8900 (Arkema) est un terpolymère éthylène-acrylate de méthyl-glycidyl méthacrylate. C'est un modifiant choc typiquement utilisé avec les polyesters. Il peut également jouer le rôle de compatibilisant dans des mélanges polyoléfine-polyester.

Les formules chimiques et les propriétés physiques des différents modifiants au choc utilisés sont résumées dans le Tableau II.3.

**Tableau II.3 : Propriétés et formules chimiques des différents modifiants au choc utilisés**

	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	MFI (g/10 min)	Tf (°C)	Formule chimique
Biomax Strong 100	0.94	12	72	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_x\text{-(CH}_2\text{-CH)}_y \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$
Biomax Strong 120	0.94	12	72	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_x\text{-(CH}_2\text{-CH)}_y \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$
Biostrength 130	1.09	-	-	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_x\text{-(CH}_2\text{-CH)}_y \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$
Biostrength 150	1		--	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{(CH}_2\text{-CH)}_2\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_y\text{-(CH}_2\text{-CH)}_2 \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{C}_6\text{H}_5$
Lotader AX 8900	0.94	6	65	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_x\text{-(CH}_2\text{-CH)}_y\text{-(CH}_2\text{-C)}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{C=O} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \text{CO-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{O} \end{array}$

## II.6. Les catalyseurs d'oxydation

La sensibilité des polymères de grande diffusion à l'oxydation à température ambiante est très faible, sauf pour ceux comportant une phase caoutchoutique. Afin d'accélérer ce processus d'oxydation, en particulier dans les films, différents types de catalyseurs peuvent être utilisés, comme des agents oxydo-réducteurs (Fe, Cu) par exemple. Ces métaux étant très actifs, ils sont incorporés sous forme de complexes dans les matériaux afin de retarder leur effet. Une fois le complexant dégradé, l'activité oxydante est alors maximale (*Scott, 2000*). D'autres solutions ont également été développées consistant à photo-sensibiliser les films à base de polyoléfines. Il s'agit soit d'additifs permettant d'augmenter la photo-sensibilité tels que des phénones (*Randby, 1975*), soit de la copolymérisation de monomères photosensibles le long des structures de polyoléfines.

Les mélanges maîtres pour polyoléfines actuels incorporent plusieurs types d'additifs permettant d'augmenter la sensibilité à la température ainsi qu'aux rayonnements UV. Ces composés sont la plupart du temps des mélanges de complexes de métaux (principalement Fe, Co, Ni et Mn) où les complexes ainsi que les métaux sont susceptibles de donner par activation photochimique et/ou thermique des radicaux et ainsi catalyser la dégradation du polymère dans lesquels ils sont incorporés.

L'additif D2W 93283, noté MM (pour « Mélange Maître » à base de catalyseur d'oxydation) dans la suite, fourni par la société Symphony Plastic est un mélange maître à base de polyéthylène basse densité (PEBD) contenant un catalyseur d'oxydation à base de Manganèse. La composition exacte du MM est confidentielle, toutefois les teneurs en catalyseur d'oxydation des mélanges préparés seront précisées. Ces mélanges maîtres dont l'écotoxicité des produits de dégradation en compost est en cours d'étude, sont validés OECD 208 tests d'écotoxicité de la norme de compostage, contact alimentaire et REACH (*Symphony, 2009*).

## II.7. Dénomination des différents matériaux

De façon générale, les mélanges sont dénommés par leur composition massique, par exemple : PLA/PeCL w:w 90/10. Dans le cas des mélanges à base de modifiant au choc, la composition massique est donnée dans le nom de l'échantillon,

par exemple : BSTR150-5 correspond au mélange PLA/BSTR150 w:w 95/5. Dans le cas des mélanges irradiés, contenant du TAIC, plusieurs doses d'irradiation sont utilisées et sont indiquées en kilo Gray « kGy ». De plus, ces irradiations sont effectuées sur des échantillons conditionnés sous forme de granulés ou de barres en forme d'haltères, respectivement notés G ou B dans l'abréviation des échantillons correspondants. Par exemple, 1-25-G correspond au mélange PLA/TAIC w:w 99/1, irradié à 25 kGy sous forme de granulés.

### II.7.1. Mélanges réalisés par extrusion bis-vis 900 mm et injection

Les abréviations des principaux mélanges réalisés par extrusion bi-vis 900 mm et injection sont résumées dans les Tableaux II.4 et II.5.

**Tableau II.4 : Abréviations utilisées pour les mélanges à base de PLA**

<b>Abréviation</b>	<b>Composition du mélange et traitement éventuel</b>
SMGA-1	PLA/SMGA w:w 99/1
PMAH-1	PLA/PεCL/PMAH w:w 99/1
PMAH-3	PLA/PεCL/PMAH w:w 97/3
1-25-G	PLA/TAIC w:w 99/1_25 kGy_Granulé
3-10-G	PLA/TAIC w:w 97/3_10 kGy_Granulé
3-10-B	PLA/TAIC w:w 97/3_10 kGy_Barre



**Tableau II.5 : Abréviations utilisées pour les mélanges PLA/PεCL**

<b>Abréviation</b>	<b>Composition du mélange et traitement éventuel</b>
80/20-SMGA-1	PLA/PεCL/SMGA w:w:w 79,2/19,8/1
80/20-PMAH-1	PLA/PεCL/PMAH w:w:w 79,2/19,8/1
80/20-PMAH-3	PLA/PεCL/PMAH w:w:w 77,6/19,4/3
80/20-1-25-G	PLA/PεCL/TAIC w:w:w 79,2/19,8/1_25 kGy_Granulé
80/20-3-10-G	PLA/PεCL/TAIC w:w:w 77,6/19,4/3_10 kGy_Granulé
80/20-3-10-B	PLA/PεCL/TAIC w:w:w 77,6/19,4/3_10 kGy_Barre

### II.7.2. Mélanges réalisés par extrusion mono-vis et calandrage

Les abréviations des principaux mélanges réalisés par extrusion bi-vis 900 mm et injection sont résumées dans le Tableau II.6.

**Tableau II.6 : Abréviations utilisées pour les mélanges préparés par extrusion monovis-calandrage**

<b>Abréviation</b>	<b>Composition du mélange</b>
MM-1	PLA/MM w:w 99/1
MM-3	PLA/MM w:w 97/3
B150-5	PLA/B150 w:w 95/5
B150-5-MM-1	PLA/B150/MM w:w:w 94/4/1
PMAH-3	PLA/PMAH w:w 97/3
PMAH-3-MM-1	PLA/PMAH/MM w:w:w 96/3/1

## III. Elaboration des matériaux

L'objectif de cette étude est de mettre au point des matériaux qui pourront être facilement transférables à l'échelle industrielle, selon un large spectre d'applications. Ceci implique que leur transformation puisse être réalisée par des méthodes de mise

en œuvre classiques. De même, la maîtrise de ces techniques de mise en œuvre doit idéalement pouvoir se faire selon une large fenêtre de processabilité. Dans ce cas, ces principales techniques sont :

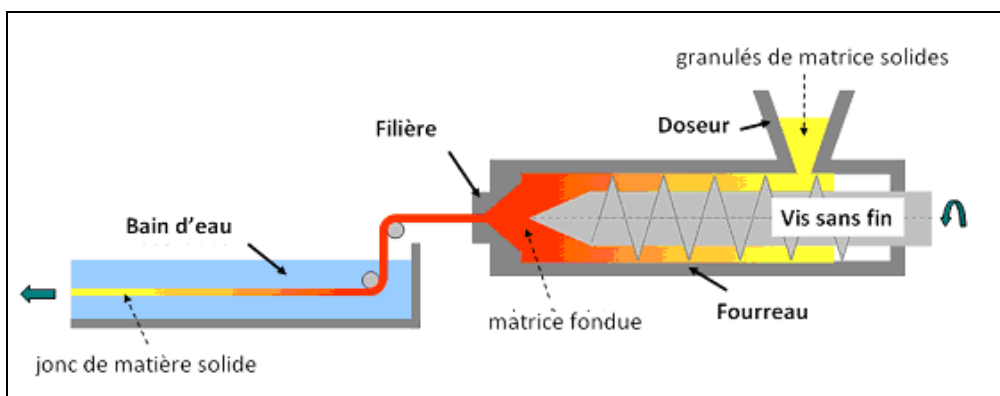
- l'étape d'extrusion favorisant le mélange des polymères et des additifs constitutifs du mélange.
- l'étape de moulage par injection permettant d'obtenir des haltères (normalisés ISO-A).

Dans ce paragraphe, sera également présentée la méthodologie de modifications chimiques en masse des matériaux par rayonnement gamma.

### III.1. Extrusion

#### III.1.1. Principe

L'extrusion de granulés thermoplastiques permet de mélanger en continu plusieurs constituants de viscosités diverses afin d'obtenir des semi- produits. Les granulés sont fondus, mélangés puis refroidis (dans un bain d'eau ou un tapis de séchage) avant d'être granulés à nouveau (Figure II.1).



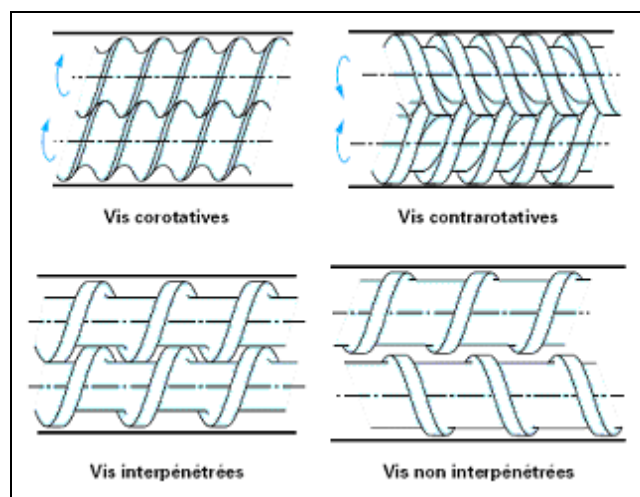
**Figure II.1 : Principe de fonctionnement d'une extrudeuse**

Une extrudeuse est constituée de deux éléments principaux : la (ou les) vis, d'une part, qui assure le mélange et le transport de la matière depuis la zone d'alimentation vers la sortie de filière, et le fourreau qui assure le chauffage de l'ensemble. La (ou les) vis ainsi que le fourreau sont subdivisés en plusieurs zones permettant d'obtenir des profils de mélanges et de température adaptés à un grand

nombre de matériaux. Diverses configurations existent pour les extrudeuses comportant deux vis (Figure II.2):

- Les doubles vis corotatives si elles tournent dans le même sens ou contrarotatives si elles tournent en sens inverse l'une de l'autre.
- Les doubles vis interpénétrées si le filet de l'une pénètre le chenal de l'autre ou non interpénétrées dans le cas inverse.

Concrètement, les parties constitutives du fourreau correspondent à l'association d'un système de chauffage électrique et d'un système de refroidissement à l'eau. Ainsi, une extrudeuse se caractérise par un chauffage et par un malaxage permettant le mélange de matière plastique. Le contrôle de ces paramètres est également rendu possible par le contrôle du débit de matière à l'entrée de l'extrudeuse et par la vitesse de rotation des vis qui assurent également le transport de la matière vers la sortie de filière.



**Figure II.2 : Principales configurations d'une extrudeuse bi-vis (Chapet, 2001)**

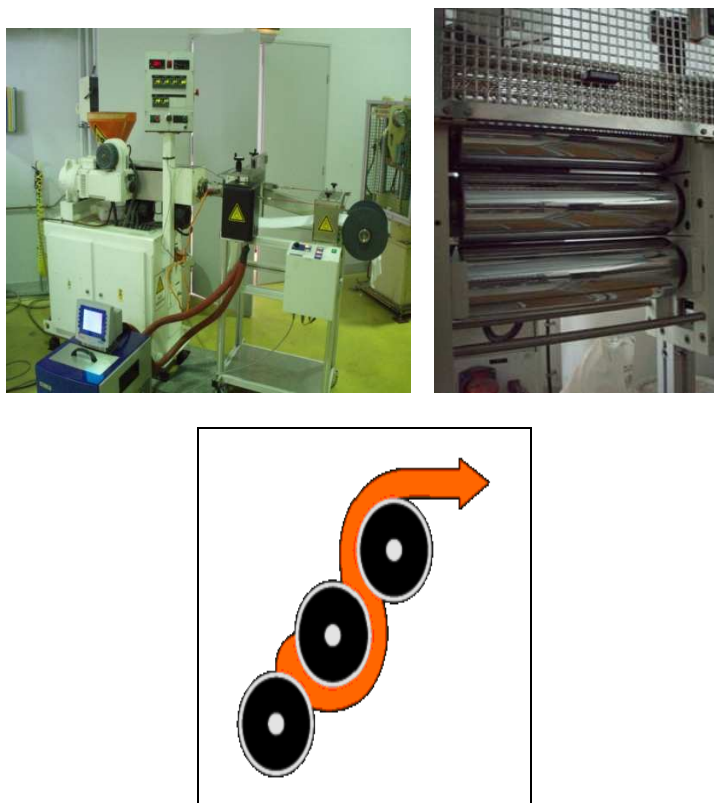
### III.1.2. Appareillage et conditions d'extrusion

Trois extrudeuses ont été utilisées pour cette étude. Deux extrudeuses bis-vis ont permis de réaliser des mélanges étudiés dans les chapitres 3 et 4. De plus, une extrudeuse mono-vis a été utilisée afin de mettre en forme par calandrage les films étudiés dans le chapitre 5.

Des extrudeuses bi-vis corotatives interpénétrées Clextral de longueurs totales de vis 900 mm ( $L/D=36$ ) et 1200 mm ( $L/D=48$ ) sont utilisées pour préparer les

mélanges. Leurs profils de vis ont été optimisés pour l'élaboration de biomatériaux en incluant une zone de malaxage et deux zones de pas inverse. Les additifs (SMGA, PMAH, TAIC, MM) sont introduits en zone fondue. Les conditions de mélanges seront précisées dans le paragraphe 3.4 de ce chapitre.

Les films étudiés dans le chapitre 5 sont préparés à l'aide d'une extrudeuse monovis à filière plate (Figure II.3). Une extrudeuse monovis COMPACT de la société FAIREX, avec une vis de longueur de 720 mm et un diamètre intérieur de fourreau de 30 mm, équipée d'une filière plate d'épaisseur de 1,5 mm et de 40 mm de largeur à son extrémité est utilisée pour cette étude. Le diamètre du corps de la vis en tête de l'extrudeuse est de l'ordre de 18 mm tandis que le diamètre de la vis en sortie est de l'ordre de 25 mm. Les conditions de préparation des échantillons sont résumées dans le paragraphe 3.4 de ce chapitre.



**Figure II.3 : Extrudeuse mono-vis FAIREX et son système de calandrage**

## **III.2. Moulage par injection**

### **III.2.1. Principe**

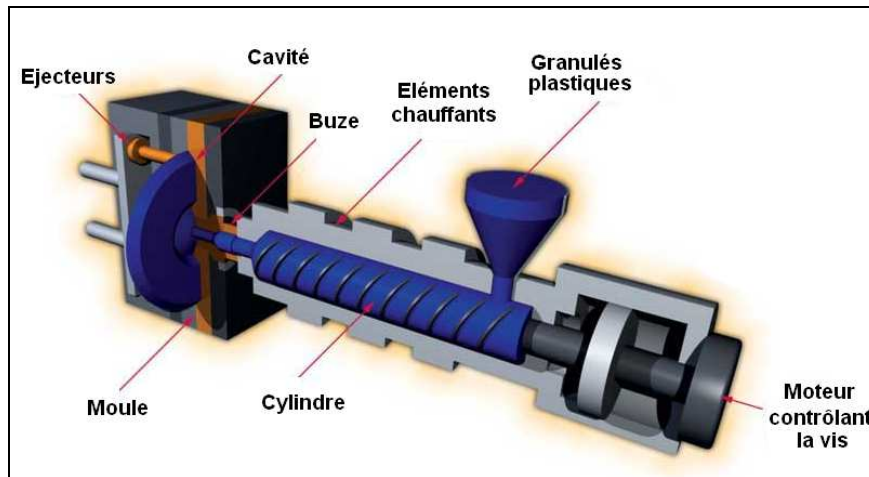
Le moulage par injection permet de mettre en forme les matériaux obtenus dans l'étape d'extrusion. Dans le cadre de cette étude, des éprouvettes haltères standards (ISO-1A) sont moulées.

Le fonctionnement du moulage par injection est résumé dans la Figure II.4. La plastification de la matière est assurée par les actions combinées du fourreau chauffé et d'une vis de façon assez comparable à l'extrusion. La vis, dont le profil est assez simple, comparé à celui de l'extrusion, fait avancer la matière en la mettant sous pression, grâce à la rotation de la vis. La matière s'accumule dans le fourreau à l'avant de la vis. La rotation de la vis est stoppée lorsque la quantité de matière voulue est atteinte. Un mouvement de translation de la vis permet alors à la matière d'être injectée au travers de la buse dans l'empreinte d'un moule. Une fois l'empreinte du moule remplie, la pièce est refroidie via un circuit thermostaté qui passe à l'intérieur du moule. Enfin, la partie mobile du moule recule par rapport à la partie fixe et la pièce est éjectée. Les conditions de pression, de température d'injection et de refroidissement, ainsi que la durée de chacune de ces étapes sont fonction du type de pièce injectée et des caractéristiques de la matière qui la compose.

### **III.2.2. Conditions d'injection**

Une presse Sandretto Série Otto 95 ST-Control 430 ayant une force de fermeture de 95 t est utilisée pour cette étude. La matière fondue est injectée dans un moule en acier comportant l'empreinte de deux éprouvettes de type ISO-1A. Les conditions de mise en forme sont détaillées au paragraphe 3.4.

Après mise en forme les barres haltères sont stockées 72h dans une salle thermostatée (22-24 °C) et à l'abri de la lumière de façon à permettre aux contraintes accumulées pendant la phase d'injection d'être relaxées.



**Figure II.4 : Principe de moulage par injection**

### **III.3. Calandrage**

#### **III.3.1. Principe**

Le calandrage est un procédé de fabrication de feuilles ( $> 100$  mm) ou de films ( $< 100$  mm) en polymères par écrasement de matière fondue entre plusieurs cylindres chauffés et entraînés mécaniquement. Ce procédé est basé sur un écoulement à température élevée d'une matière thermoplastique viscoélastique entre au moins deux cylindres entraînés.

La feuille passe d'un cylindre à un autre, avec différentes vitesses et températures. Les cylindres sont entraînés indépendamment, ce qui permet d'établir une friction entre eux et ainsi d'assurer un passage optimum de la feuille d'un cylindre à l'autre. L'alimentation de la matière peut être réalisée de plusieurs façons. :

- par une filière plate, qui permet un bon contrôle de la régularité mais est réservé aux faibles débits
- par répartition d'un « boudin » transporté par un système de va et vient (comporte énormément d'inconvénients dus au collage du matériau aux différents parois rencontrées).
- par alimentation latérale d'un « boudin » extrudé parallèlement aux cylindres que l'on coupe à intervalles réguliers et qui permet de plus gros débits.

Le calandrage peut également être réalisé de plusieurs façons, et comporter un nombre très variable de rouleaux. Le choix des géométries de calandre est fonction des produits à calandrer. La configuration la plus simple dans le cas de

thermoplastiques est représentée en Figure II.3. Les principaux éléments d'une calandre sont le bâti, les cylindres et les paliers. Le bâti doit assurer une rigidité de l'ensemble du montage des cylindres. Les cylindres possèdent leur propre système de régulation thermique. Les paliers permettent de garantir une haute précision du roulement et de supporter des charges axiales et radiales très élevées.

### III.3.2. Conditions de calandrage

L'étape de calandrage est réalisée à l'aide de l'extrudeuse de marque FAIREX. On règle les distances  $e_1$  et  $e_2$  entre les trois cylindres en utilisant un jeu de plaques d'épaisseur référence en laiton. Les conditions sont détaillées au paragraphe 3.4.

## III.4. Conditions de préparation des échantillons

Plusieurs extrudeuses et deux méthodes de mise en forme (l'injection et le calandrage) ont été utilisées. Les polyesters étant très sensibles à l'hydrolyse, les granulés sont préalablement séchés afin d'éliminer toutes traces d'eau avant mise en œuvre. Le séchage est réalisé sous pression réduite (à l'aide d'une pompe à palette) 12h à 50°C, en accord avec les préconisations du fournisseur (NatureWorks 2010).

### III.4.1. Conditions de préparation des échantillons par extrusion bi-vis et mis en forme par injection

Dans le cas des mélanges binaires par extrusion bi-vis, deux doseurs pour solides sont utilisés (dont les débits massiques sont dénommés Débit-1 et Débit-2 respectivement). Pour les mélanges ternaires (cas des mélanges à base de SMGA ou de PMAH), l'addition des polymères réactifs est réalisée manuellement dans la deuxième zone d'incorporation à l'aide de coupelles pré-remplies de quelques grammes d'échantillons de façon chronométrée. Dans le cas de l'addition du TAIC, un pousse-seringue est utilisé afin de pouvoir doser les quantités ajoutées par la deuxième zone d'incorporation. Afin de rendre le TAIC moins visqueux, ce dernier est chauffé à 45-50 °C avant d'être introduit dans la seringue. Les débits de TAIC sont donnés en mL/min. Les mélanges sont réalisés à des débits globaux de 4 kg/h pour l'ensemble des mélanges afin de pouvoir obtenir des taux de cisaillement comparables dans l'extrudeuse. En revanche, les types de refroidissement ne sont pas

identiques selon les mélanges, un tapis de séchage (TS) ainsi qu'un bain de refroidissement à l'eau (BE) sont utilisés.

Pour l'étape d'injection, lorsque plusieurs températures sont indiquées, elles correspondent aux zones allant de la trémie d'alimentation vers la buse et sont données de la gauche vers la droite. Les principaux paramètres d'injection sont résumés dans le tableau II.7. Quelques exceptions à ces conditions correspondent aux échantillons irradiés en présence de monomères photo-réticulants.

**Tableau II.7 : Conditions d'injection**

<b>Plastification</b>	<b>Injection</b>
Rotation des vis : 30 ou 60 tpm	Fraction d'injection : 60%
Succion : 0,5%	Position de la vis à la commutation : 3%
Retard à la plastification : 0,5 s	Temps de maintien : 65 s
Contre pression à la plastification : 4 bar	Durée de refroidissement (DR) : 1,5 ou 40 s
Temps de séjour total : 66,5 ou 113 s	Température de refroidissement : 40°C

Les tableaux II.8 à II.11 résument les conditions de mélange par extrusion bi-vis et de mise en forme par injection des échantillons testés dans les chapitres 3 et 4.

### III.4.2. Conditions de préparation des échantillons par extrusion bi-vis mis en forme par extrusion-calandrage

Les mélanges sont tout d'abord mélangés à l'aide d'une extrudeuse bi-vis, puis mis en forme par extrusion-calandrage, à l'aide d'une extrudeuse mono-vis. Les échantillons subissent donc deux étapes de mise en forme.

Pour la première étape d'extrusion, les conditions sont résumées dans le tableau 14. Pour la deuxième étape d'extrusion, lorsque plusieurs températures sont indiquées elles correspondent aux zones allant de la trémie d'alimentation principale vers la filière de sortie et sont données de la gauche vers la droite. Dans nos conditions expérimentales, l'épaisseur des films obtenus par calandrage varie entre 150 et 170  $\mu\text{m}$ . Ces épaisseurs sont bien plus grandes que celles rapportées dans la littérature des polyoléfinés additivés de réactifs oxydants. Ceci est regrettable,



connaissant l'impact de l'épaisseur des matériaux sur l'homogénéité de vieillissement sous UV (ces derniers ne pénétrant que sur des épaisseurs de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  en moyenne). Par ailleurs, les mélanges contenant du MM ont des viscosités légèrement plus basses que celles des matériaux purs. C'est pourquoi, les matériaux additivés ont des épaisseurs plus faibles que celle du PLA pur et que leurs conditions de mise en forme respectives ne sont pas strictement identiques. Le tableau II.12 résume les conditions de calandrage des films étudiés au chapitre 5.

**Tableau II.8 : Conditions d'extrusion et d'injection des mélanges à base de modifiants à l'impact**

Matériaux	Extrusion					Injection				
	Température (°C)	Rotation (tpm)	Débit-1 (kg/h)	Débit-2 (kg/h)	Refroidissement	Température (°C)	Dosage (%)	Rotation (tpm)	PM (bar)	DR (s)
B100-5	170	250	3,8	0,2	TS	170	20	60	45	1,5
B100-10	170	250	3,6	0,4	TS	170	18	30	45	1,5
B100-15	170	250	3,4	0,6	TS	170	18	30	45	1,5
B120-5	170	250	3,8	0,2	TS	170	20	60	45	1,5
B120-10	170	250	3,6	0,4	TS	170	18	30	50	40
B120-15	170	250	3,4	0,6	TS	170	17	30	55	40
BSTR130-5	170	250	3,8	0,2	TS	170	20	60	45	1,5
BSTR130-10	170	250	3,6	0,4	TS	170	18	30	45	40
BSTR130-15	170	250	3,4	0,6	TS	170	17	30	45	40
BSTR130-20	170	250	3,2	0,8	TS	170	16,5	30	55	40
BSTR150-5	170	250	3,8	0,2	TS	170	20	60	45	1,5
BSTR150-10	170	250	3,6	0,4	TS	170	18	30	45	40
BSTR150-15	170	250	3,4	0,6	TS	170	17	30	50	40
BSTR150-20	170	250	3,2	0,8	TS	170	16,5	30	55	40
LTD-5	170	250	3,8	0,2	TS	170	20	60	45	1,5
LTD-10	170	250	3,6	0,4	TS	170	18	30	45	40
LTD-15	170	250	3,4	0,6	TS	170	16,5	30	55	40

**Tableau II.9 : Conditions d'extrusion et d'injection des mélanges de PLA avec P $\epsilon$ CL et PBS**

Matériaux	Extrusion					Injection				
	Température (°C)	Rotation (tpm)	Débit-1 (kg/h)	Débit-2 (kg/h)	Refroidissement	Température (°C)	Dosage (%)	Rotation (tpm)	PM (bar)	DR (s)
P(L)LA-U	170	250	4	-	BE	170	20	60	45	1,5
P(L)LA-NW	200	250	4	-	BE	200	20	60	45	1,5
P(L)LA/P $\epsilon$ CL w.w 90/10	170	250	3,6	0,4	TS	170	18	60	45	40
P(L)LA/P $\epsilon$ CL w.w 80/20	170	250	3,2	0,8	TS	170	18	30	45	40
P(L)LA/P $\epsilon$ CL w.w 70/30	170	250	2,8	1,2	TS	170	18	30	30	40
P(L)LA/P $\epsilon$ CL w.w 60/40	170	250	2,4	1,6	TS	170	18	30	30	40
P(L)LA/P $\epsilon$ CL w.w 50/50	170	250	2	2	TS	170	18	30	30	40
P $\epsilon$ CL	140	250	4	-	BE	170	18.1	30	35	40
P(L)LA/PBS w.w 90/10	165	250	3,6	0,4	TS	170	19	60	45	1,5
P(L)LA/PBS w.w 80/20	165	250	3,2	0,8	TS	170	19	60	45	1,5
P(L)LA/PBS w.w 70/30	165	250	2,8	1,2	TS	170	19	60	45	1,5
P(L)LA/PBS w.w 60/40	165	250	2,4	1,6	TS	170	19	30	45	1,5
P(L)LA/PBS w.w 50/50	165	250	2	2	TS	170	19	30	45	1,5
P(L)LA/PBS w.w 40/60	165	250	1,6	2,4	TS	170	19	30	45	1,5
P(L)LA/PBS w.w 30/70	165	250	1,2	2,8	TS	170	17	30	30	40
P(L)LA/PBS w.w 20/80	165	250	0,8	3,2	TS	150/155/155/150	17	30	30	40
P(L)LA/PBS w.w 10/90	165	250	0,4	3,6	TS	150/155/155/150	18	30	30	40
PBS	145	250	4	-	BE	150/155/155/150	16,5	30	45	40

**Tableau II.10 : Conditions d'extrusion des mélanges à base d'additifs réactifs**

<b>Matériaux</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Rotation (tpm)</b>	<b>Débit-1 (kg/h)</b>	<b>Débit-2 (kg/h)</b>	<b>Débit polymère réactif (kg/h)</b>	<b>Débit de TAIC (mL/min)</b>	<b>Refroidissement</b>
SMGA-1	200	250	3,96	-	0,04	-	BE
PMAH-1	200	250	3,96	-	0,04	-	BE
PMAH-3	200	250	3,88	-	0,12	-	BE
1-25-G	200	250	3,96	-	-	0,58	BE
3-10-G	200	250	3,88	-	-	1,73	BE
3-10-B	200	250	3,88	-	-	1,73	BE
10-G	200	250	4	-	-	-	BE
25-G	200	250	4	-	-	-	BE
80/20-SMGA-1	170	250	3,168	0,792	0,04	-	TS
80/20-PMAH-1	170	250	3,168	0,792	0,04	-	TS
80/20-PMAH-3	170	250	3,104	0,776	0,12	-	TS
80/20-1-25-G	170	250	3,168	0,792	-	0,58	TS
80/20-3-10-G	170	250	3,104	0,776	-	1,73	TS
80/20-3-10-B	170	250	3,104	0,776	-	1,73	TS
MM-1	200	250	3,96	-	0,04	-	BE
MM-3	200	250	3,88	-	0,12	-	BE
B150-5-MM-1	200	250	3,762	0,198	0,04	-	BE
PMAH-3-MM-1	200	250	3,84	0,12	0,04	-	BE

**Tableau II.11 : Conditions d'injection des mélanges à base des mélanges à base  
d'additifs réactifs**

<b>Matériaux</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Dosage (%)</b>	<b>Rotation (tpm)</b>	<b>PM (bar)</b>	<b>DR (s)</b>
SMGA-1	200	20	60	45	1,5
PMAH-1	200	20	60	45	1,5
PMAH-3	200	20	60	45	1,5
1-25-G	220	20	200	45	40
3-10-G	250	20	200	45	40
3-10-B	200	20	30	45	1,5
10-G	200	20	60	45	1,5
25-G	200	20	60	45	1,5
80/20-SMGA-1	170	16	30	55	40
80/20-PMAH-1	170	16	30	55	40
80/20-PMAH-3	170	16	30	55	40
80/20-1-25-G	200	18	200	20	40
80/20-3-10-G	250	18	200	20	40
80/20-3-10-B	170	18	30	45	40

**Tableau II.12 : Conditions d'extrusion - calandrage des films**

<b>Matériaux</b>	<b>Epaisseur finale du film (μm)</b>	<b>Température d'extrusion (°C)</b>	<b>Vitesse de rotation des vis (tpm)</b>	<b>Température des rouleaux (°C)</b>	<b>E1(*) (μm)</b>	<b>E2(*) (μm)</b>	<b>Vitesse des rouleaux (tpm)</b>
PLA	<b>170</b>	180	30	40	100	150	500
MM-1	<b>150</b>	170	30	40	115	150	400
MM-3	<b>150</b>	160	30	40	115	150	400
B150-5	<b>150</b>	50, 180, 190, 195, 200, 205	20	60	100	150	550
B150-5-MM-1	<b>150</b>	50, 180, 195, 200, 205, 210	20	60	100	150	550
PMAH-3	<b>150</b>	50, 180, 195, 200, 205, 210	20	60	115	150	550
PMAH-3-MM-1	<b>150</b>	50, 180, 195, 200, 205, 210	20	60	115	150	550

(\*) e<sub>1</sub> et e<sub>2</sub> sont les épaisseurs entre les deux rouleaux de la calandreuse

### **III.5. Modifications chimiques en masse par rayonnement gamma ( $\gamma$ )**

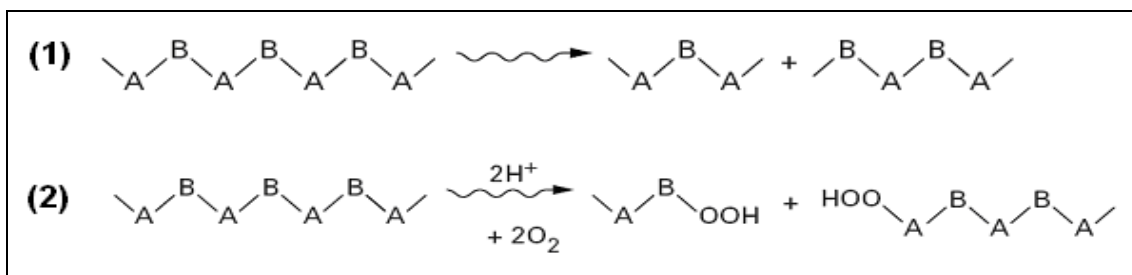
#### **III.5.1. Principe des modifications en masse sous rayonnement $\gamma$**

Les rayonnements ionisants  $\gamma$  ont été développés industriellement dès les années 1960 pour la stérilisation de matériel médico-chirurgical et la conservation de produits agroalimentaires.

Le rayonnement  $\gamma$  est un rayonnement électromagnétique constitué de photons qui n'ont ni masse, ni charge et qui possèdent un pouvoir de pénétration important (allant de plusieurs centimètres, à 1 m selon les matériaux). Les radiations  $\gamma$  peuvent être émises par une source radioactive qui se désintègre (cobalt 60 ou césium 137). On appelle dose la quantité de rayonnement reçue par la matière. Cela correspond à une quantité d'énergie absorbée par unité de masse de la matière irradiée. Elle s'exprime en grays (symbole Gy, 1 Gy = 1 J/kg). Dans l'industrie, on utilise principalement son multiple, le kGy. En déclenchant un processus de formation de radicaux libres, les rayonnements ionisants peuvent amorcer un certain nombre de réactions chimiques telles que des coupures de chaînes ou des polyadditions.

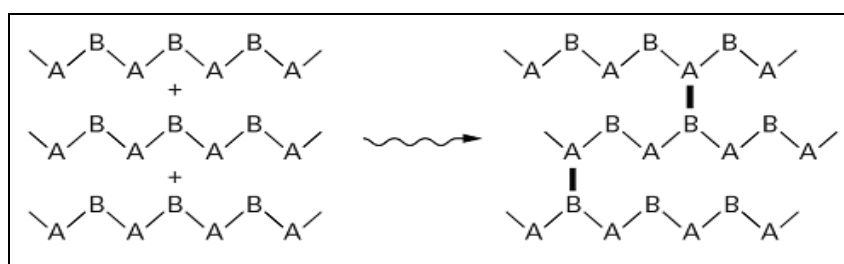
Des photons déclenchent un processus chimique de formation de radicaux libres. Tout d'abord, ils viennent frapper la matière et, par des transferts d'énergie, ils éjectent des électrons du nuage électronique des atomes et transforment ces derniers en ions positifs (réaction d'ionisation). Ceux-ci se décomposent à leur tour en donnant des radicaux libres. Au bilan, l'ionisation conduit à la formation d'un radical qui peut ensuite amorcer un certain nombre de réactions chimiques (coupures de chaînes, polyadditions, ...).

Les radicaux induits par l'irradiation  $\gamma$ , peuvent amorcer deux types de réactions chimiques: des réactions de dégradation et/ou des réactions de réticulation. De plus, pour des doses faibles (1 à 2 kGy/h) et en présence d'oxygène, une réelle compétition existe au niveau du mécanisme réactionnel, entre les réactions d'oxydation et les autres modifications chimiques (Figure II.5). En effet, un plus grand nombre de fonctions hydroperoxydes, peroxydes et hydroxyles sont obtenues, en particulier en surface, en présence d'oxygène.



**Figure II.5 : Figure II.6 : Ruptures de chaînes macromoléculaires sous l'action des rayonnements ionisants en l'absence (1) ou en présence d'oxygène (2)**

Concernant la réticulation, l'ionisation peut produire, des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires (Figure II.6). On parle alors de radio-réticulation. Elle peut transformer un réseau linéaire de chaînes polymères en un réseau tridimensionnel, par pontage direct des atomes de carbone entre eux, et provoquer une augmentation du taux de ramification. De telles modifications sont susceptibles de modifier de manière importante les caractéristiques du polymère (solubilité, aptitude à la fusion, stabilité dimensionnelle en température, durée de vie...). Plus précisément, au-dessus de la température à partir de laquelle le polymère commence usuellement à fluer, le polymère radio-réticulé va présenter un comportement caoutchoutique, et ainsi conserver une grande partie de ses caractéristiques thermomécaniques et dimensionnelles. Le contrôle de la réticulation peut se faire par mesure de taux de gel, par analyse mécanique dynamique (DMA) notamment (*Rouif, 2008*).



**Figure II.7 : Réactions de réticulation sous rayonnement  $\gamma$**

### III.5.2. Conditions de modification en masse par irradiation $\gamma$

Les installations présentent des chaînes de traitement constituées d'un système de convoyage traversant une enceinte de protection en béton où est localisée la source du rayonnement (source de cobalt 60). Cette source radioactive de cobalt 60 est confinée dans



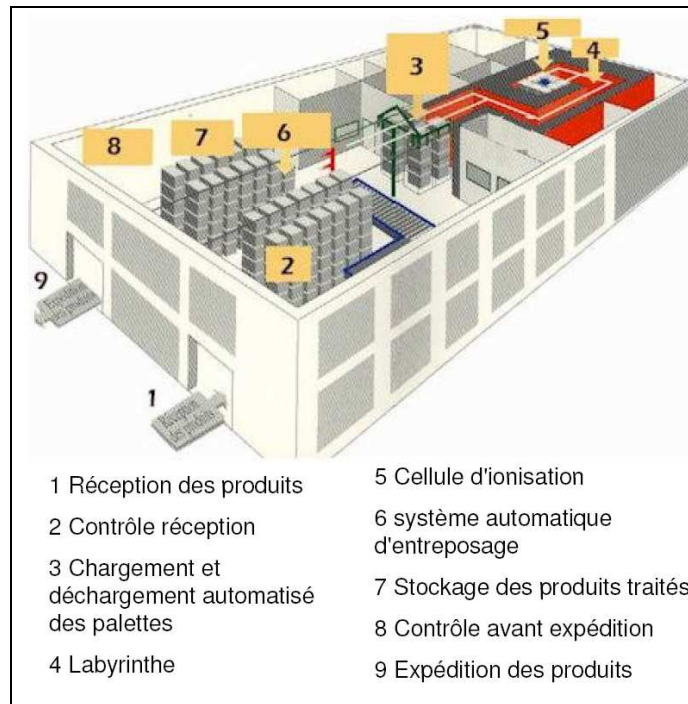
une « casemate » en béton avec des murs de 2 m d'épaisseur qui protège l'environnement extérieur des photons émis par la source.

Le système source est constitué de crayons contenant le cobalt 60, disposés sur un panneau. La casemate abrite également une piscine de stockage des panneaux de source. Remplie d'eau, cette piscine de plusieurs mètres de profondeur (7 à 8 m) est destinée à la protection biologique lorsque la source est au repos (elle est alors immergée au fond de la piscine).

Un convoyeur aérien, porteur de containers, assure la circulation des produits à traiter autour de la source, ainsi que le transfert des produits entre l'intérieur et l'extérieur de la casemate (Figure II.7). Dans ces conditions, ces rayonnements ne peuvent en aucun cas entraîner la formation de radioactivité à l'intérieur de la matière. Ils déclenchent seulement un processus chimique de formation de radicaux libres. Le risque d'activation de la matière (formation de radioactivité) n'apparaît que dans le cas d'un faisceau d'électrons d'énergie nettement supérieure.

Les échantillons ont été irradiés sous forme de granulés et/ou de barres haltères par l'entreprise Ionisos, à Dagneux (Ain). L'émission de photons provient d'une source de  $^{60}\text{Co}$ , de puissance  $2.10^6$  Curies et de demi-vie 5,1 ans. L'énergie du rayon incident est de l'ordre de 1,2 MeV. Le débit des doses est lent : 2 kGy/h.

Plusieurs doses d'irradiation sont appliquées selon les échantillons (5, 10, 25 et 50 kGy). Les échantillons sont conditionnés dans des sacs plastiques, contenus dans des cartons. La pénétration du rayonnement électromagnétique étant supérieure à 1m, cela autorise le traitement des matériaux en volume. La dose reçue est contrôlée à l'aide d'un dosimètre basé sur une détection colorimétrique, PMMA ou PA (selon un étalonnage préalable). Ces dosimètres sont situés à différents endroits des échantillons afin de vérifier l'homogénéité du traitement.



**Figure II.8 : Installation de traitement  $\gamma$  de Ionisos (Dagneux) (Rouif, 2008)**



# **Chapitre III. Etude de l'amélioration de la tenue au choc de matrices à base de PLA**

Le but de cette partie est de pouvoir améliorer la résilience du PLA en le mélangeant à des polymères de faible module d'Young (PεCL, PBS ...), éventuellement en présence d'agents de compatibilisation réactifs.

## **I. Cadre de l'étude et méthodologie**

Cette étude a pour but de contrôler la résilience du PLA. Notre objectif est de parvenir à identifier des matériaux présentant un bon compromis entre résilience et module d'Young. Il faut cependant noter que l'addition de modifiants au choc non biodégradables à un polymère biodégradable est susceptible d'affecter la dégradation globale du mélange final. Quoi qu'il en soit, les normes fixant les conditions de compostabilité d'emballages, autorisent l'incorporation de faibles quantités d'additifs non-biodégradables (*EN-13432, 2000*). Dans le cas de films à base de PLA, des quantités de l'ordre de 1 à 5 % en masse de modifiants au choc tels que des copolymères à base d'éthylène permettent d'obtenir des améliorations significatives d'élongation à la rupture (*Byrne, 2009; Murariu, 2007; Murariu, 2008*).

Dans ce chapitre, deux types de PLA très semblables ont été utilisés, le PLA-U et le PLA-NW. Ces matériaux, bien qu'ayant des caractéristiques chimiques différentes (longueurs de chaînes, taux d'unité lactique L et D) présentent des tendances identiques en mélange, concernant leurs propriétés mécaniques, comme montré dans le chapitre 2.

Les axes d'étude retenus pour l'obtention de matrices ductiles, sont les mélanges avec des modifiants au choc non biodégradables, d'une part, et d'autre part avec des bio-polyesters aliphatiques de faible module d'Young tels que la PεCL et le PBS. Par ailleurs, dans le cas des matrices PLA/PεCL, des mélanges réactifs sont également étudiés à l'aide d'agents de polycondensation et des monomères photo-réticulants sous rayons gamma. En résumé, les effets de plusieurs paramètres sont successivement étudiés :

Le taux d'incorporation de modifiants au choc et de bio-polyesters aliphatiques de faible module d'Young (PBS ou PεCL) dans le PLA

Les conditions de mélange en extrudeuse

L'additivation d'agents de compatibilisation réactifs

Par ailleurs, pour certains mélanges d'intérêt, plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées afin, d'une part, d'évaluer les propriétés mécaniques des mélanges (tests de traction et de choc), et d'autre part, d'étudier la morphologie et les interactions en phase amorphe et cristalline (rhéologie à l'état fondu, DSC, microscopie électronique à balayage, analyse dynamique mécanique et thermique (DMTA)).

## **II. Etude et amélioration de la tenue au choc de mélanges non réactifs à base de PLA**

### **II.1. Mélanges à base de modifiant au choc**

#### **II.1.1. 2.2.1 Les modifiants au choc utilisés**

Les 5 modifiants au choc utilisés, présentés dans le chapitre 2, correspondent au B100, le B120, le BSTR130, le BSTR150, et le LTD. Bien que les taux d'incorporation recommandés par les normes de compostabilité actuelles (*EN13432, 2000*), sont de l'ordre de 5 % en masse, de forts taux d'incorporation (jusqu'à 20 % en masse) sont également testés afin de mieux visualiser la limite haute de cette approche.

#### **II.1.2. Propriétés mécaniques**

##### *II.1.2.1. Propriétés mécaniques par mélange avec le B100 et le B120 :*

Le suivi des propriétés mécaniques, donné en Figure III.1, montre que les pertes de module d'Young et de contrainte au seuil, en fonction du taux d'incorporation de B100 et B120, sont assez faibles, de l'ordre de 5%, pour des taux d'incorporation de l'ordre de 15 % en masse de B100 et de B120.

L'élongation à la rupture, décrite en Figure III.2, est légèrement augmentée de 7 à 12% en fonction du taux de B100 et de 7 à 15% en fonction du taux de B120. Cette variation reste faible devant les résultats de la littérature. On peut faire l'hypothèse que les faibles temps de séjour en extrusion appliqués à nos matériaux afin d'en réduire la dégradation, puissent conduire à des degrés de mélange plus faibles que ceux de la littérature, dont les conditions de préparation de mélange ne sont pas explicitées.

Par ailleurs, il faut noter que les résultats de la littérature sont mesurés sur des films de PLA, dont la sensibilité à l'additivation est bien plus grande que celle des pièces massiques (type barres haltères de 4 mm d'épaisseur) ce qui peut justifier ces observations.

L'évolution de la résilience montre que de façon générale, assez peu de différences entre le B100 et le B120. Une augmentation importante de 25 à 45 kJ/m<sup>2</sup> (soit une augmentation de 44%) en fonction du taux d'incorporation de B100 et de B120 peut être atteinte.

### II.1.2.2. Propriétés mécaniques par mélange avec le BSTR130 et le BSTR150 :

Le suivi des propriétés mécaniques, donné en Figure III.3, montre que la perte de module d'Young et de contrainte au seuil, en fonction du taux d'incorporation de BSTR130 et BSTR150, sont de l'ordre de 25 % pour le BSTR 150 et 17% pour le BSTR 130, pour des taux d'incorporation de 20 %.

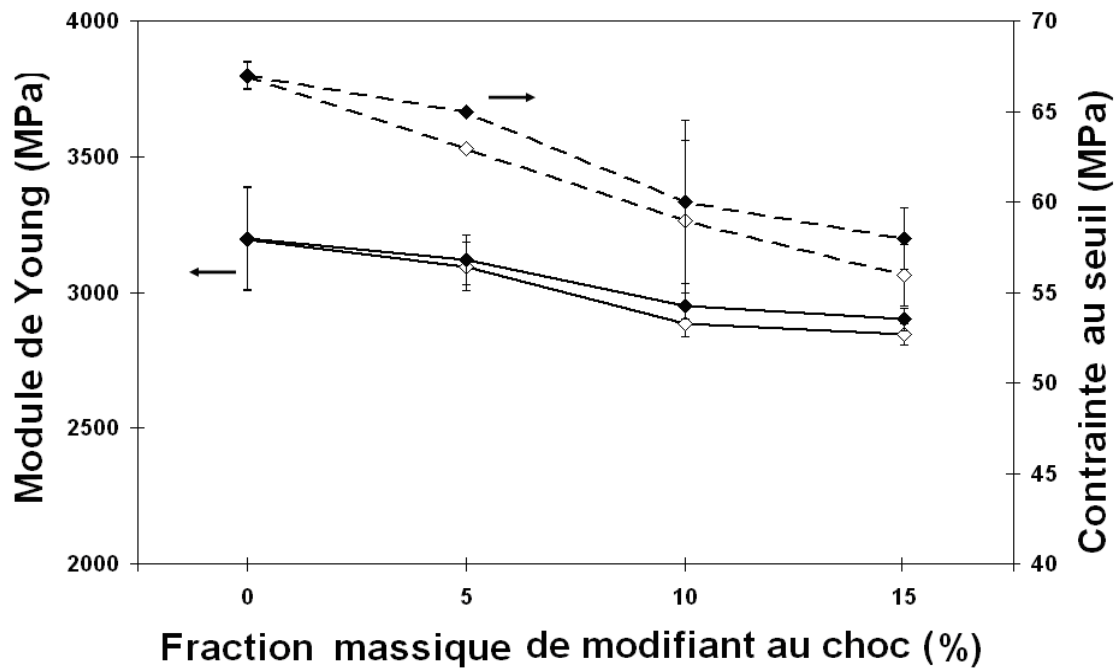
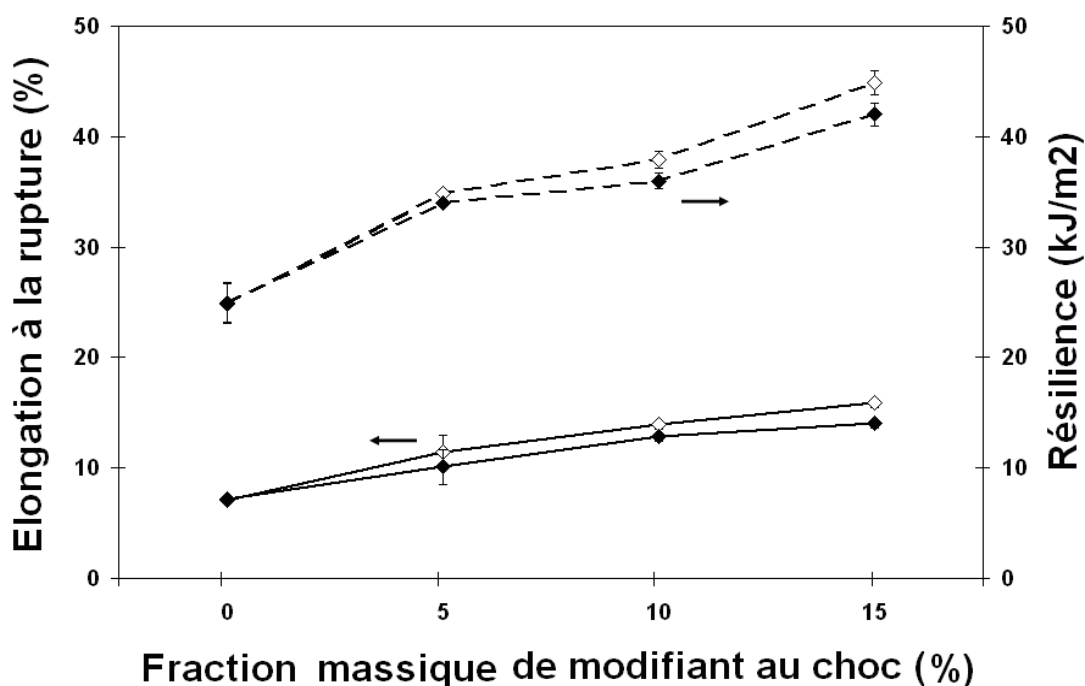


Figure III.1 : Module d'Young et contrainte au seuil des mélanges à base de PLA-U , en fonction du taux de modifiant au choc: B100 (◆) et B120 (◇)



**Figure III.2 : Elongation à la rupture en traction et résilience des mélanges à base de PLA-U , en fonction du taux de modifiant au choc: B100 (◆) et B120 (◇)**

Ces variations sont très similaires lorsqu'on compare les mélanges à base de BSTR130 et ceux à base de BSTR150 mais légèrement plus prononcées dans le cas du BSTR150. Toutefois, pour un taux d'incorporation de 5 % en masse de modifiant au choc, la perte de module d'Young reste faible, de l'ordre de 2% contre une perte de 6% dans le cas du BSTR150. Cette observation peut être reliée à la plus grande proportion de groupements butadiène (flexibles) dans le BSTR150.

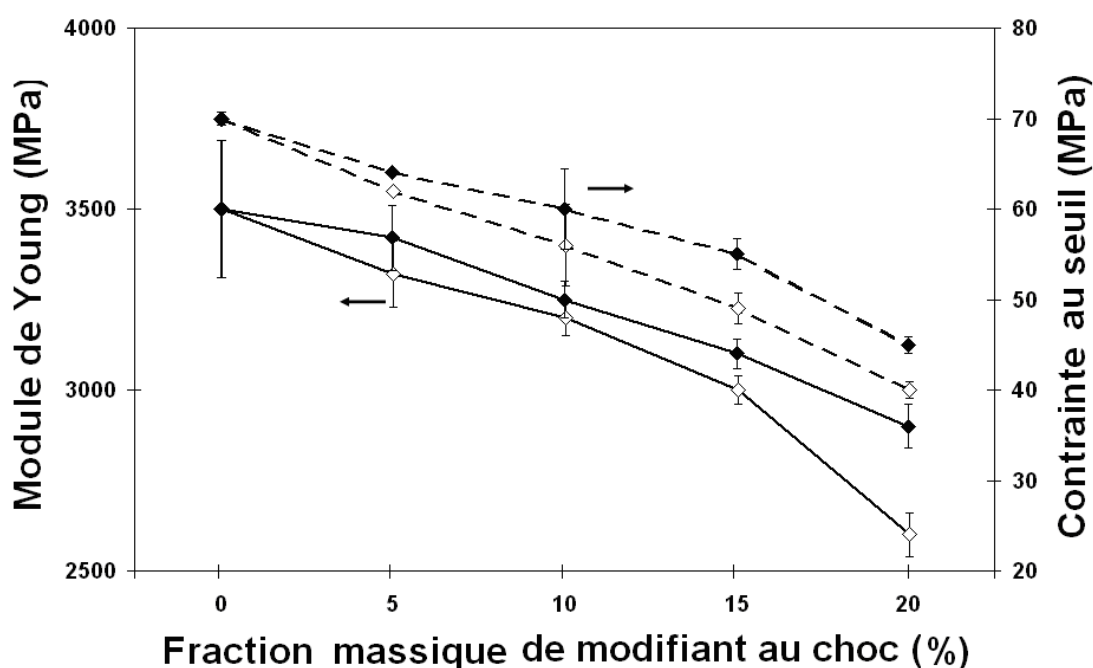
Dans la Figure III.4, le suivi de l'élongation à la rupture des mélanges PLA-NW/BSTR150, montre que les écarts types sont relativement élevés, quoi que plus faibles que ceux à base de BSTR130. L'origine de la faible reproductibilité des mesures peut être reliée, soit à un mauvais degré de mélange, soit à une mauvaise adhésion interfaciale entre les composants (*Wu, 1985*). Quoi qu'il en soit, à compositions égales, les valeurs d'élongation à la rupture avec le BSTR150 sont significativement supérieures à celles observées avec le BSTR130, à l'exception des mélanges 95/5. En outre, pour des barres haltères, les élongations observées sont très inférieures à celles observées dans la littérature des films à base de PLA qui sont de l'ordre de 40 à 100 % (*Arkema, 2008*).

L'évolution de la résilience en fonction du taux de modifiant au choc (Figure III.4) montre une augmentation assez significative pour les faibles taux d'incorporation de BSTR150 et ce dès 5% d'incorporation (limite fixée par la norme EN13-432). Les différences

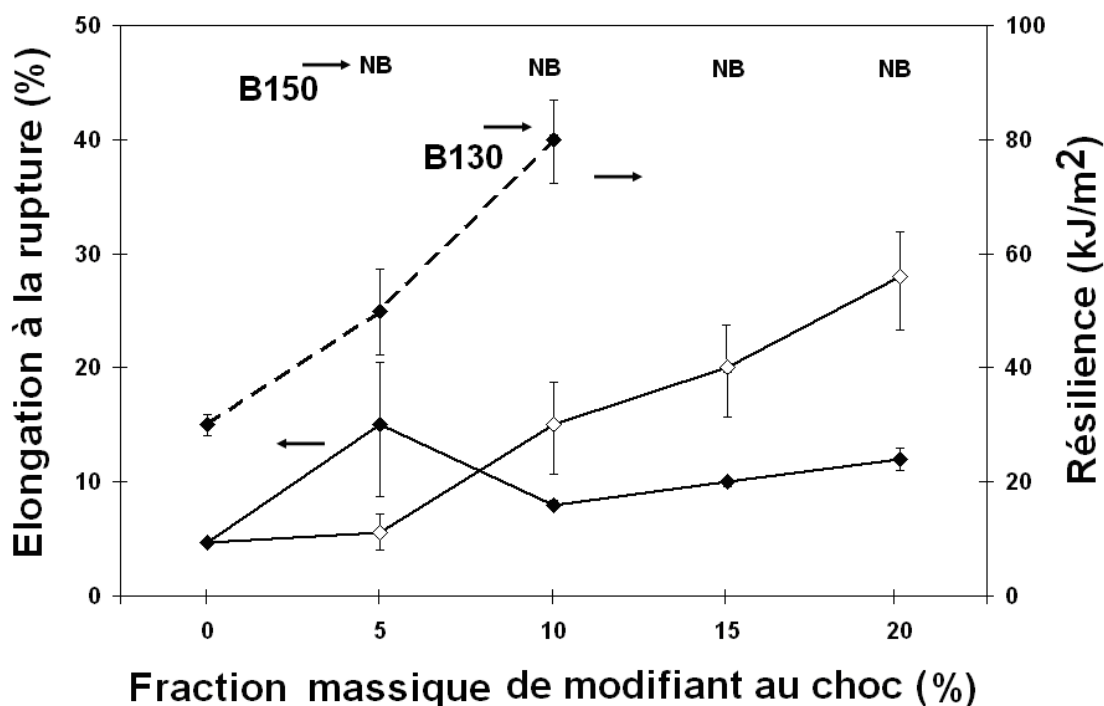


observées entre BSTR130 et le BSTR150 peuvent être reliées en première approximation à la nature de ces copolymères. En effet, le BSTR150 intègre une plus grande proportion de groupements butadiène (flexibles) que le BSTR130. Dès 5 % d'incorporation en masse les échantillons à base de PLA-NW ne cassent pas lors des tests au choc (même avec un pendule de 7 J), alors que dans le cas du BSTR130 cette transition fragile – ductile est observée pour 15 % en masse d'incorporation.

Il faut cependant noter que la perte de module d'Young est légèrement plus importante pour les mélanges incorporant du BSTR150 que pour ceux incorporant du BSTR130 (- 26 % et -17 % respectivement à 15 % en masse d'incorporation). Ainsi, dans la mesure où les applications finales de cette étude visent des composites dont les fibres de verre devraient assurer la majeure partie du module d'Young, nous choisissons d'utiliser le BSTR150 dans les chapitres suivants pour caractériser la tenue au vieillissement de mélanges modifiés au choc (tenue à l'eau, sensibilité aux UV...).



**Figure III.3 : Module d'Young et contrainte au seuil des mélanges à base de PLA-NW , en fonction du taux de modifiant au choc: BSTR130 (◆) et BSTR150 (◇)**



**Figure III.4 : Elongation à la rupture en traction et résilience des mélanges à base de PLA-NW , en fonction du taux de modifiant au choc: BSTR130 (◆) et BSTR150 (◇)**

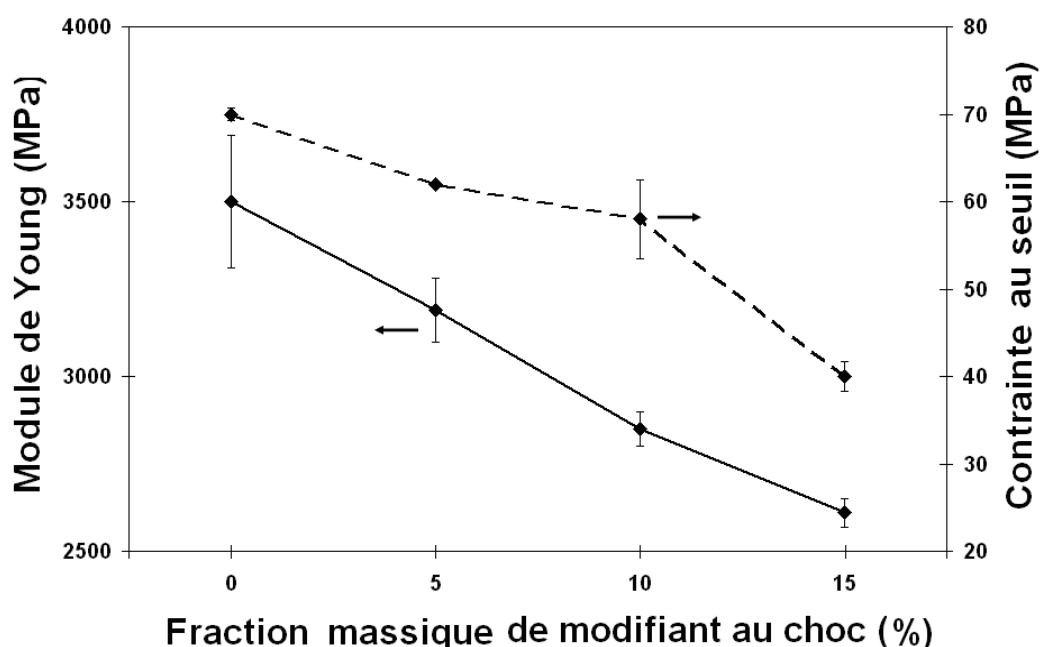
#### *II.1.2.3. Propriétés mécaniques par mélange avec le LTD :*

Le suivi des propriétés mécaniques montre que la perte de module d'Young et de contrainte au seuil, en fonction du taux d'incorporation de LTD est assez prononcée (Figure III.5). Pour le mélange PLA-NW/LTD 95/5, la perte de module est de 8,9 %. Cette tendance semble indiquer que le LTD semble adapté à la modification au choc des thermoplastiques. Cependant, l'élongation à la rupture et la résilience des éprouvettes (Figure III.6), en fonction du taux d'incorporation de LTD, sont augmentées dans nos conditions de préparation (33 % d'augmentation pour 15 % en masse de LTD). La résilience ne subit qu'une amélioration de 5 % pour un taux d'incorporation de 5 % en masse de LTD. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de la littérature sur l'amélioration de la résilience à l'aide de LTD, permettant des améliorations sensibles (plus de 10 % d'augmentation en résilience pour 5 % d'incorporation) (Hugues, 2007). En outre, même si de faibles taux de réactions entre les groupements époxy pendants du LTD et les bouts de chaînes acide ou alcool du PLA sont anticipés, en raison des faibles températures de mélange et des faibles temps de séjour, il faut savoir que certaines études montrent qu'un excès de réactions de compatibilisation aux interfaces peut conduire à une perte de résilience (Oshinski, 1996; Lu, 1996). En se référant aux taux limites d'incorporation fixés dans cette étude, (5 %, selon la norme EN13-432 (EN13-432, 2000)),

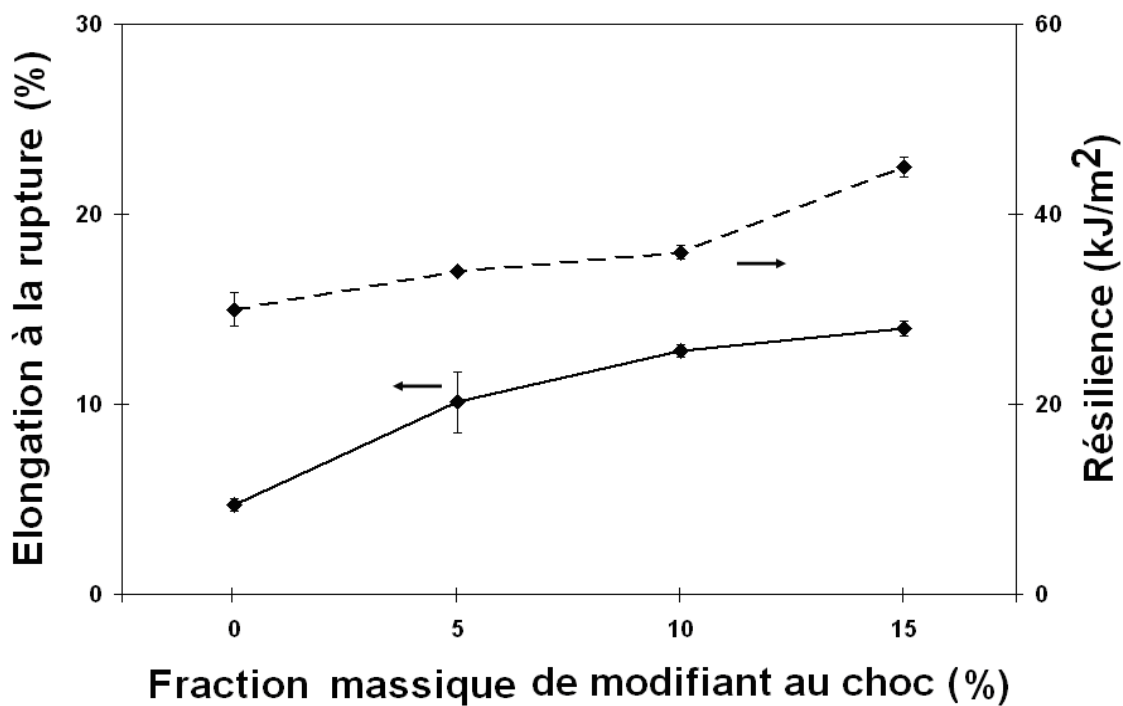
les effets mesurés restent faibles et ne permettent pas d'envisager utiliser ce modifiant au choc pour la suite de cette étude. Plusieurs pistes pourraient, être imaginées pour améliorer ces résultats, comme modifier les conditions de mélange et de mise en forme. Cependant, le risque d'une telle approche serait de conduire à la réticulation de ces échantillons, et par là, conduire à une possible baisse de la biodégradabilité du mélange par rapport à celle du PLA.

### II.1.3. Propriétés thermiques

Le taux de cristallinité des mélanges PLA-U/B120, PLA-U/B100, PLA-NW/BSTR130, PLA-NW/BSTR 150 et PLA-NW/LTD sont reportés dans les Tableau III.1, III.2 et III.3. Les thermogrammes des mélanges sont caractéristiques de ceux de mélanges à base de PLA incorporant des polymères de bas point de fusion (*Yokohara, 2008*).



**Figure III.5 : Module d'Young et contrainte au seuil des mélanges à base de PLA-NW , en fonction du taux de LTD**



**Figure III.6 : Elongation à la rupture en traction et résilience des mélanges à base de PLA-NW , en fonction du taux de LTD**

**Tableau III.1 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-U/B100 et PLA-U/B120**

Composition des mélanges (m:m)	PLA-U/B100				PLA-U/B120			
	Tf (°C)		$\chi_c$ (%)		Tf (°C)		$\chi_c$ (%)	
100/0	174,5	+/- 1	3,8	+/- 1,1	174,5	+/- 1	3,8	+/- 1,1
95/5	174,1	+/- 1,2	3,7	+/- 1,2	174,5	+/- 1,4	3,9	+/- 1,2
90/10	172,5	+/- 0,7	9,1	+/- 2,2	172,5	+/- 0,6	8,8	+/- 2,1
85/15	173,2	+/- 1,1	8,9	+/- 2,4	173,2	+/- 1,3	10,4	+/- 2,2

**Tableau III.2 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-NW/BSTR130 et PLA-NW/BSTR150**

Composition des mélanges (m:m)	PLA-NW / BSTR130				PLA-NW / BSTR150			
	Tf (°C)		$\chi_c$ (%)		Tf (°C)		$\chi_c$ (%)	
100/0	151,7	+/- 1,1	3,9	+/- 0,9	151,7	+/- 1,1	3,9	+/- 0,9
95/5	149,5	+/- 0,5	3,4	+/- 1,5	151,5	+/- 1,5	3,7	+/- 1,1
90/10	151,7	+/- 1,2	10,9	+/- 1,8	149,7	+/- 1	11,2	+/- 1,5
85/15	145,9	+/- 1,5	12,1	+/- 1,1	147,6	+/- 1,5	14,2	+/- 1,8
80/20	151,2	+/- 0,5	14,7	+/- 1,9	150,2	+/- 0,5	15,8	+/- 1,9

**Tableau III.3 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-NW/LTD**

Composition des mélanges (m:m)	PLA-NW/LTD			
	Tf (°C)		$\chi_c$ (%)	
100/0	151,7	+/- 1,1	3,9	+/- 0,9
95/5	150,7	+/- 2,2	4,7	+/- 1,8
90/10	149,9	+/- 1,4	7,6	+/- 2,5
85/15	150,2	+/- 1,5	9	+/- 1,5

Deux points de fusion et deux points de cristallisation sont observés pour l'ensemble des mélanges, ce qui semble indiquer l'absence de transcristallinité entre les deux composants.

Les taux de cristallinité du PLA augmentent en fonction du taux d'incorporation de modifiant au choc quel que soit la nature du modifiant au choc (+57 % pour le B100, +63% pour le B120 et +57% pour le LTD respectivement à 15 % en masse). Ces phénomènes peuvent être reliés à la possible nucléation du PLA par les copolymères fondus, comme dans le cas des mélanges PLA/PBS (*Yokohara, 2008*) mais aussi par un effet macro-plastifiant de courtes chaînes de modifiant au choc. Par ailleurs, il semble que ces faibles augmentations de

cristallinité n'influencent pas trop les augmentations des élongations à la rupture ou des résiliences observées, qui semblent directement proportionnelles aux taux d'incorporation de modifiant au choc.

Dans le cas des mélanges à base de LTD, l'augmentation de cristallinité en fonction du taux de modifiant au choc, est légèrement moins prononcée que dans le cas des tests précédents, en revanche, la température de fusion des mélanges à base de LTD n'est pas significativement modifiée.

#### II.1.4. Suivi de la morphologie

Les morphologies observées pour les mélanges à base de modifiants au choc sont caractéristiques de mélanges binaires immiscibles et montrent des interfaces franches (Figure III.7). Pourtant, des degrés de mélange élevés sont atteints.

Les nodules de BSTR150 sont compris entre 0,2 à 0,7  $\mu\text{m}$  et sont assez homogènes. Les autres mélanges ne présentent pas tous la même homogénéité. Dans le cas des mélanges à base de LTD, les interfaces ne sont pas distinctes de celles des autres types de mélanges, et ne semblent donc pas être compatibilisées. De plus, une population de nodules hétérogène caractérise ce mélange : la taille des nodules est comprise entre 0,3 à 0,9  $\mu\text{m}$  pour les nodules les plus petits et entre 0,7 et 1,2  $\mu\text{m}$  pour les plus gros nodules. Dans le cas des mélanges à base de B120, une certaine texture de la phase dispersée peut être reliée à une variation morphologique. Cependant, à cause de la sensibilité de la phase continue de PLA, sous le faisceau électronique du microscope, aucun agrandissement suffisant n'a pu être réalisé malgré les traitements de surface, le séchage des matériaux et l'utilisation d'un haut vide permettant l'emploi d'un faisceau moins intense à de plus grands agrandissements. Par ailleurs, les distances inter-nodules, de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , sont sensiblement identiques quel que soit le modifiant au choc utilisé.

La résilience des mélanges de polymères est intimement reliée à la teneur en phase souple ainsi qu'à la taille et à la distribution de taille des nodules. Généralement, dans la littérature, on estime que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les nodules d'élastomère ont une taille située entre 0,2 et 0,4  $\mu\text{m}$  (*Bucknall, 2009*). Ces tailles permettent en théorie de combiner 2 effets permettant la dissipation d'énergie dans le matériau : la déformation plastique et la cavitation. Pour les tailles plus petites, seule la déformation plastique intervient, pour les tailles plus grandes, seule la cavitation intervient (Figure III.8). Les résultats de résilience présentés sur la Figure III.6 laissent supposer que la taille des nodules dépend du modifiant au choc utilisé. Cette hypothèse est confirmée par les observations microscopiques

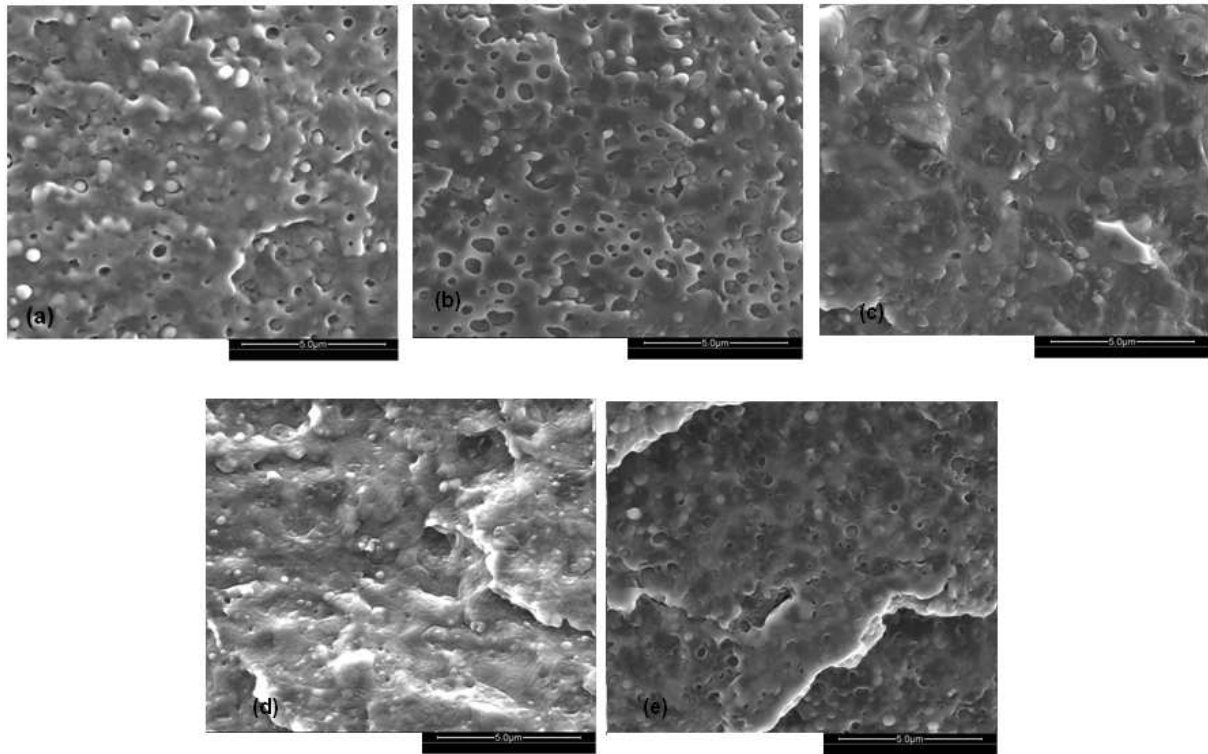
réalisées sur les mélanges (Figure III.7). En effet, les morphologies observées pour les mélanges à base de modifiants au choc sont caractéristiques de mélanges binaires immiscibles et montrent des interfaces franches (cf. Figure III.7). Pourtant, des degrés de mélange élevés sont atteints. Les nodules de BSTR150 présentent des tailles homogènes comprises entre 0,2 à 0,7  $\mu\text{m}$ . Les autres mélanges (à base de B100, de B120 et de LTD) présentent des distributions de tailles plus hétérogènes. Dans le cas des mélanges à base de LTD, la taille des nodules varie entre 0,3 pour les plus petits et 1,2  $\mu\text{m}$  pour les plus gros nodules. Dans le cas des mélanges à base de B120, une certaine texture de la phase dispersée suggère l'existence d'une organisation structurale dans les nodules. Cependant, à cause de la sensibilité de la phase continue de PLA aucun agrandissement suffisant n'a pu être réalisé malgré les traitements de surface, le séchage des matériaux et l'utilisation d'un haut vide permettant l'emploi d'un faisceau moins intense à de plus grands agrandissements.

### II.1.5. Conclusion

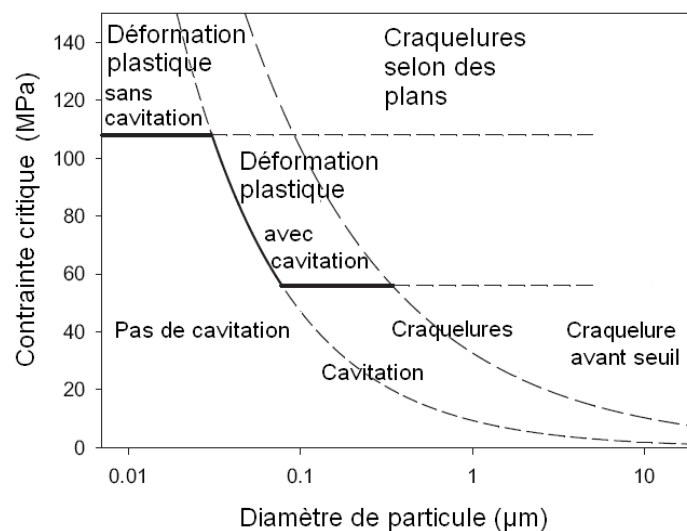
Les résultats obtenus montrent que, dans nos conditions de mélange et de mise en forme, une augmentation significative de la résilience du PLA peut être obtenue à l'aide de modifiants au choc commerciaux. L'identification d'un agent de modification au choc efficace, le BSTR150, permet d'envisager obtenir des échantillons ne cassant pas pour de faibles taux d'incorporation (5% en masse). Dans la mesure où les modifiants testés sont des composés non bio-sourcés et non biodégradables, les normes de compostage actuellement en vigueur, bien que limitées aux emballages, indiquent qu'un taux d'incorporation massique de 5% est cependant limitant. La norme EN13-432 fixe la limite du nombre d'additifs pouvant être incorporés à cinq, ainsi que leur fraction massique à 1% au maximum. Le mélange PLA/BSTR150 m:m 95/5 peut pourtant être considéré comme représentatif de ces contraintes. En effet, même si le taux d'incorporation est supérieur au taux d'incorporation d'un composé unique de 1%, il se trouve être égal aux taux d'incorporation global maximal autorisé ( $5 \times 1\%$ ).

Ainsi, dans les chapitres suivants, nous choisissons d'utiliser le mélange PLA/BSTR150 m:m 95/5 pour caractériser la tenue au vieillissement de mélanges à base de modifiants au choc (tenue à l'eau, sensibilité aux UV, thermo-dégradation). Pourtant, il pourrait être intéressant, d'un point de vue des propriétés mécaniques, de tenter de compatibiliser réactivement les mélanges à base de modifiant au choc de façon à en réduire les quantités. Cependant, une telle compatibilisation réactive est susceptible de diminuer la

biodégradabilité du mélange, au-delà de la nature non-biodégradable des modifiants au choc, c'est pourquoi, nous n'avons pas retenu cette option.



**Figure III.7 : Observations ESEM des barres haltères cryfracturées à base de mélanges m:m 95/5 PLA/modifiant au choc, (a) PLA-NW/BSTR150; (b) PLA-NW/BSTR130; (c) PLA-U/B100; (d) PLA-U/B120; (e) PLA-NW/LTD**



**Figure III.8: Schéma des principaux comportements au choc de mélanges thermoplastique/élastomère m:m 80/20 en fonction de la taille de particules d'élastomère. La déformation plastique et la cavitation peuvent se produire dans les échantillons contenant des particules suffisamment grandes.**



Les modifiants au choc, n'étant pas biodégradables, nous testons dans la suite des mélanges incorporant d'autres polyesters aliphatiques présentant les mêmes avantages écologiques que le PLA. Nous testons tout d'abord le PBS puis la P $\epsilon$ CL que nous tentons dans un deuxième temps de compatibiliser au PLA.

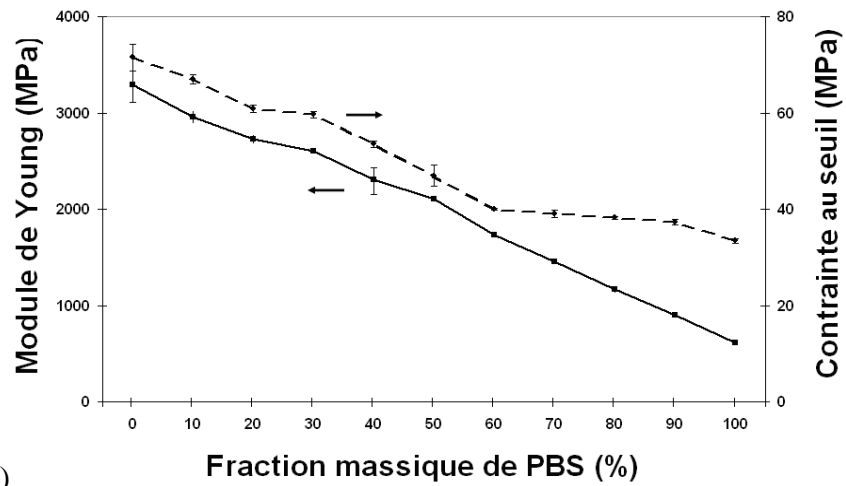
## **II.2. Mélanges non compatibilisés à base de PBS et de P $\epsilon$ CL**

En plus de sa biodégradabilité, le PBS a comme avantage d'être potentiellement biosourcé. C'est pourquoi, nous testons dans la suite toutes les compositions massiques intermédiaires entre 10 et 90 % d'incorporation en masse dans le PLA. Notons que, contrairement à la P $\epsilon$ CL, ce polymère est d'ores et déjà peu coûteux pour un biomatériau, ce qui présente un intérêt supplémentaire non négligeable. Malgré sa biodégradabilité, la P $\epsilon$ CL disponible commercialement ne sera pas issue de ressources renouvelables à court terme. C'est pourquoi, nous testons dans la suite toutes les compositions massiques intermédiaires entre 10 et 50 % d'incorporation en masse seulement dans le PLA, de façon à conserver un taux de matière bio-sourcée élevé. Notons que malgré son prix, largement supérieur à celui du PBS, ce matériau est très disponible (ce qui fut un avantage non négligeable au moment où cette étude a été réalisée). Dans la suite les propriétés des mélanges PLA-U/PBS et PLA-NW/P $\epsilon$ CL sont étudiées avec pour objectif l'obtention de résiliences élevées. Les interactions entre ces polymères en phase cristalline, en phase amorphe et à l'état fondu seront également évaluées.

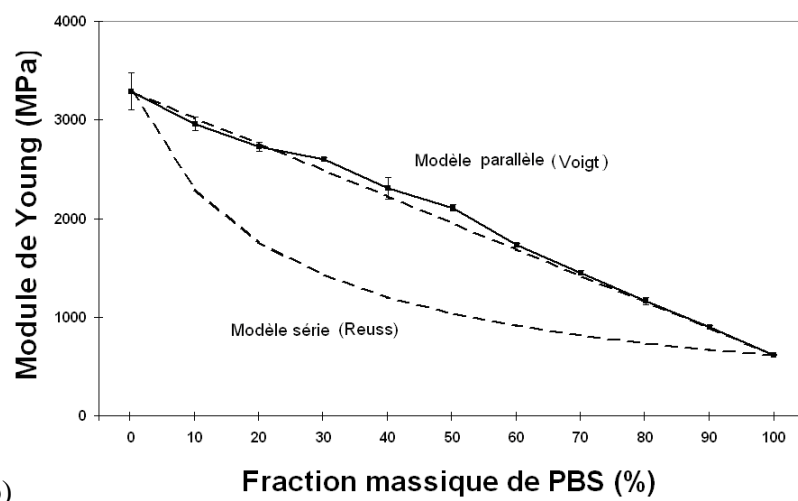
### **II.2.1. Propriétés mécaniques**

#### *II.2.1.1. Module d'Young et contrainte au seuil*

Les Figures III.9 à 15 donnent l'évolution des propriétés mécaniques des mélanges PLA-U/PBS, PLA-NW/P $\epsilon$ CL. L'évolution du module d'Young et de la contrainte au seuil en traction en fonction de la composition des mélanges de PBS sont décrits en Figure III.9.

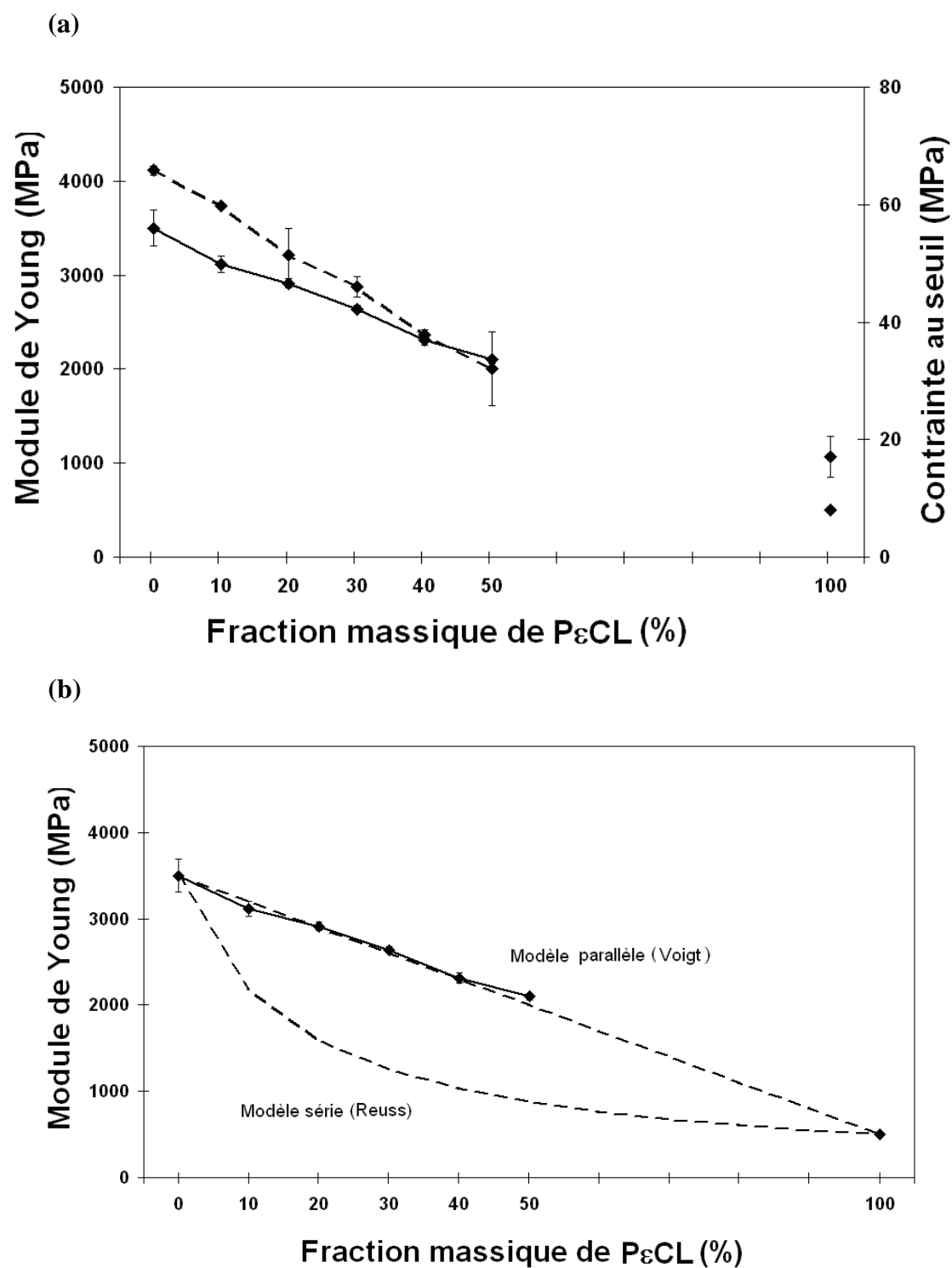


(a)



(b)

**Figure III.9 : (a) Module d'Young et contrainte au seuil en traction des mélanges PLA-U/PBS, (b) Suivi du module d'Young des mélanges PLA-U/PBS par rapport aux modèles de Voigt et Reuss**



**Figure III.10 : (a) Module d'Young et contrainte au seuil en traction des mélanges PLA-NW/P $\epsilon$ CL, (b) Suivi du module d'Young des mélanges PLA-NW/P $\epsilon$ CL par rapport aux modèles de Voigt et Reuss**

Celles pour les mélanges à base de P $\epsilon$ CL, sont décrites en Figure III.10. Les évolutions du module d'Young et de la contrainte au seuil correspondent tout à fait à celles observées par d'autres études des mélanges PLA/PBS (*Shibata, 2006*) et PLA/P $\epsilon$ CL (*Abdel-Rehim, 2004*). Les deux grandeurs diminuent en fonction du taux d'incorporation de PBS et de P $\epsilon$ CL dans les mélanges en suivant la loi des mélanges (également appelée modèle mécanique parallèle ou modèle de Voigt). De façon assez intéressante, dans le cas du PBS les modules d'Young des mélanges semblent légèrement supérieurs à la loi des mélanges, en particulier pour les mélanges incorporant 30 à 60 % en masse de PBS.

Généralement les mélanges ne suivent pas le modèle mécanique parallèle, même dans le cas de mélanges miscibles. Toutefois, des variations de cristallinités peuvent éventuellement expliquer cette tendance. Les modèles mécaniques couramment utilisés pour le calcul des modules d'Young des mélanges immiscibles, peuvent prendre en considération les variations de cristallinités des constituants.

Il est connu que la cristallinité des composants d'un polymère peut influencer son module d'Young, il en va de même avec les mélanges (*Finlay, 2001*). Nous présentons ici les résultats du modèle de Reuss et du modèle de Voigt en intégrant les valeurs de modules d'Young de chaque composant en fonction de leur cristallinité respective. Pour cela, nous mesurons les modules d'Young du PLA-U et du PBS à différentes cristallinités afin d'obtenir des courbes  $E = f(\chi_c)$ . Afin d'obtenir ces données, les homopolymères (PLA-U et PBS) ont été trempés ou recuits et les modules d'Young des échantillons correspondants ont été mesurés. Les Tableaux III.4 et III.5 résument ces résultats. Dans le domaine testé, les modules d'Young du PLA évoluent de façon linéaire en fonction du taux de cristallinité, alors que ceux du PBS suivent une variation plus exponentielle.

Pour le PBS, la cristallinité n'a pas pu être significativement modifiée à cause de sa cinétique de cristallisation trop élevée (Tableau III.2), dans le cas de refroidissement à très basse température). Par ailleurs, dans la mesure où le PLA-U et le PBS ont la même densité, les modèles présentés utilisent les fractions massiques au lieu des fractions volumiques.

Les courbes modélisées à partir de ces résultats sont représentées dans la Figure III.11. Les résultats montrent que la prise en compte de la cristallinité des composants permet de modéliser des limites supérieures et inférieures encadrant les résultats expérimentaux de façon plus acceptable. De plus, le modèle parallèle obtenu est très proche des résultats expérimentaux, tout en restant supérieur à ce dernier. On peut donc conclure que les résultats

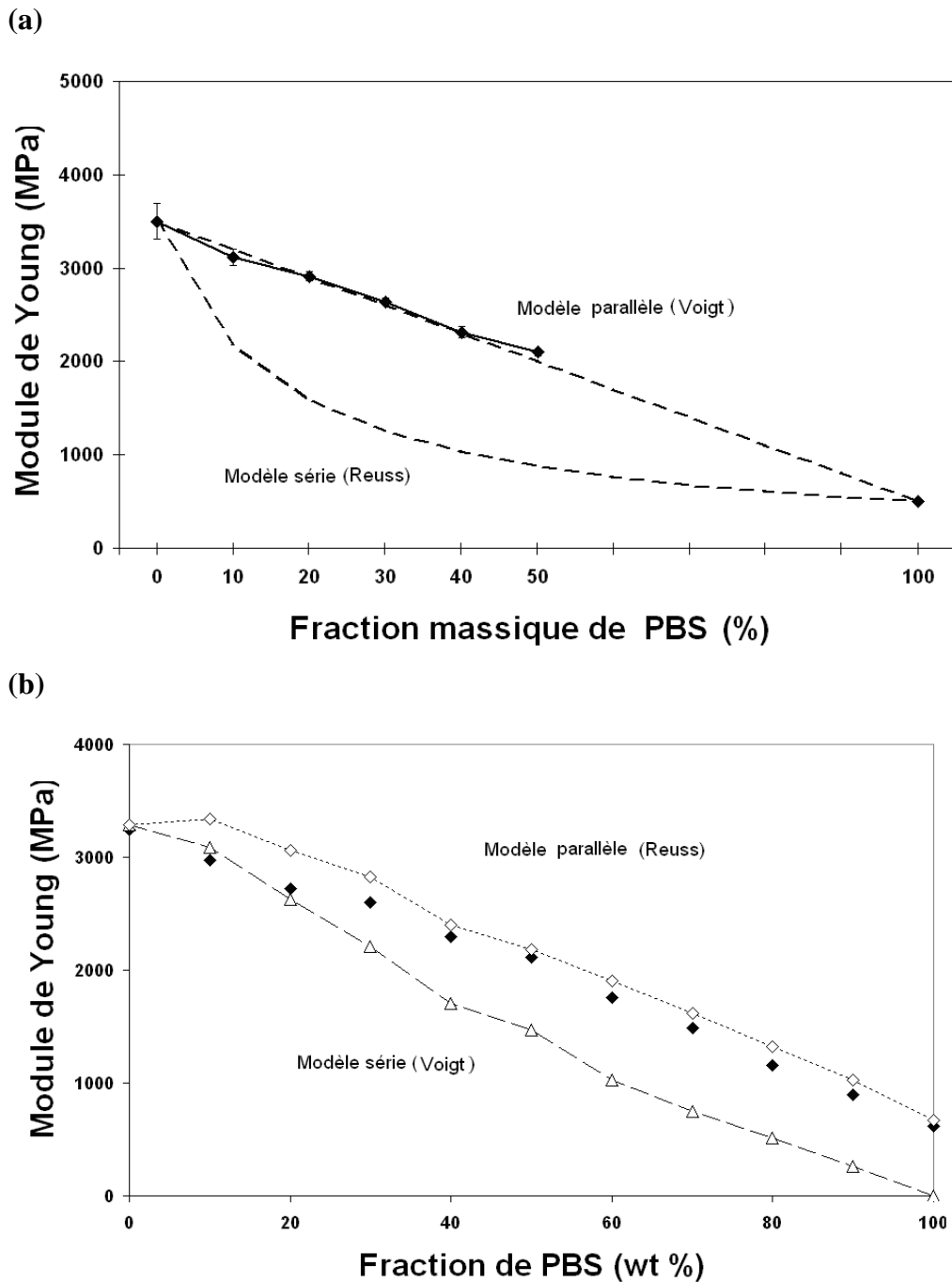
mécaniques obtenus pour les mélanges du PLA et du PBS sont anormalement proches de la loi des mélanges et que cela semble en partie lié à l'évolution des cristallinités de ces mélanges. Cependant, le fait que le modèle parallèle soit suivi pour ces systèmes permet d'obtenir de faibles pertes de module lors de l'incorporation de polymères à faible module d'Young tels que le PBS ou la P $\epsilon$ CL, ce qui peut avoir des intérêts applicatifs.

**Tableau III.4 : Cristallinité et module d'Young des échantillons de PLA recuits**

Temps de recuit (h)	$\chi_c$ (PLA-U) (%)		Module d'Young (MPa)	
0	15,5	+/- 2,5	3390	+/- 190
150	27,6	+/- 3,2	4007	+/- 180
300	39,5	+/- 5,5	4630	+/- 200

**Tableau III.5 : Cristallinité et module d'Young d'échantillons de PBS recuits et trempés**

	$\chi_c$ (PBS) (%)		Module d'Young (MPa)	
PBS trempé	51,5	+/- 2,5	572	+/- 65,3
PBS obtenu par moulage par injection	55,6	+/- 4,2	616	+/- 5
PBS (pendant 200 heures)	57,8	+/- 3,6	767	+/- 14

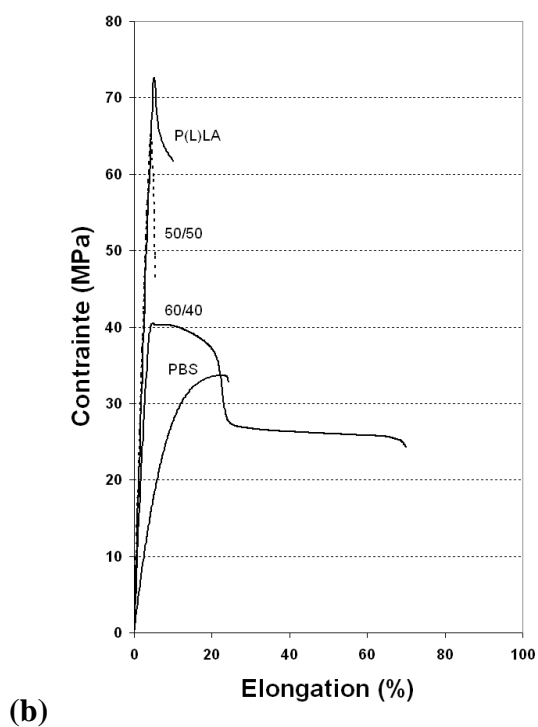
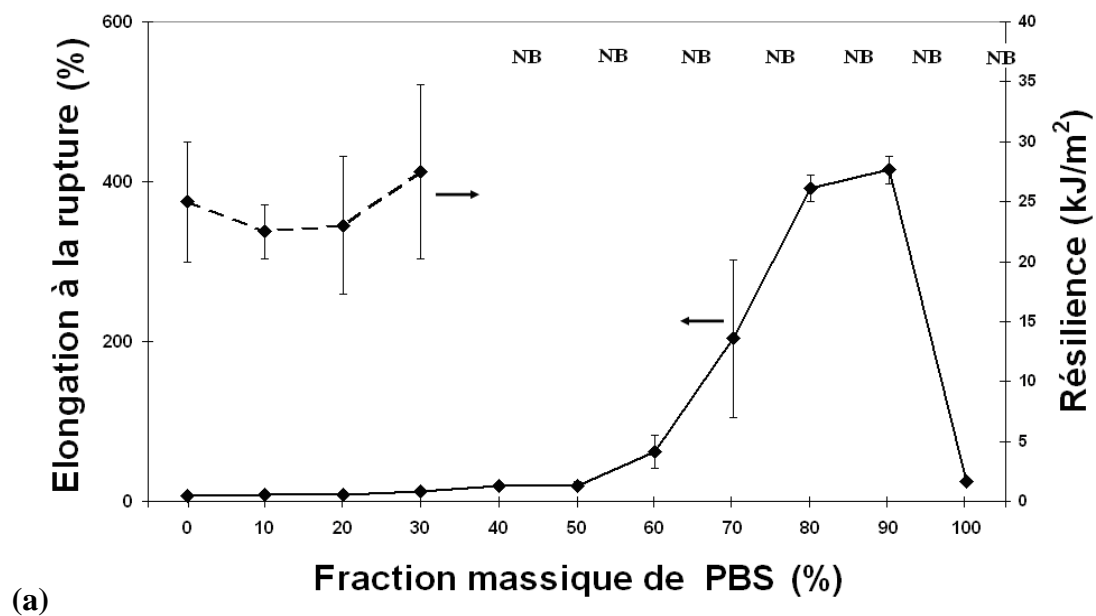


**Figure III.11 : (a) Suivi du module d'Young des mélanges PLA-NW/PCL par rapport aux modèles de Voigt et Reuss, (b) Comparaison des modules d'Young expérimentaux (♦) aux valeurs modélisées en utilisant le modèle de Reuss (◇) et Voigt (Δ) en intégrant l'impact de la cristallinité sur le module d'Young des homopolymères.**

### II.2.1.2. Elongation à la rupture

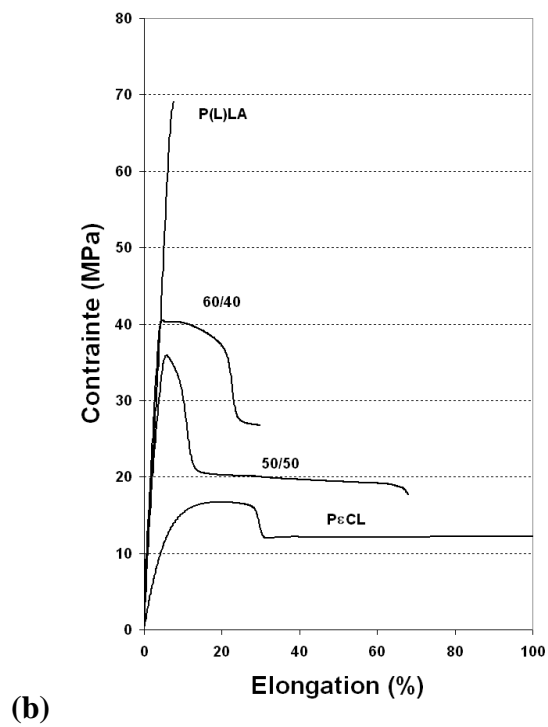
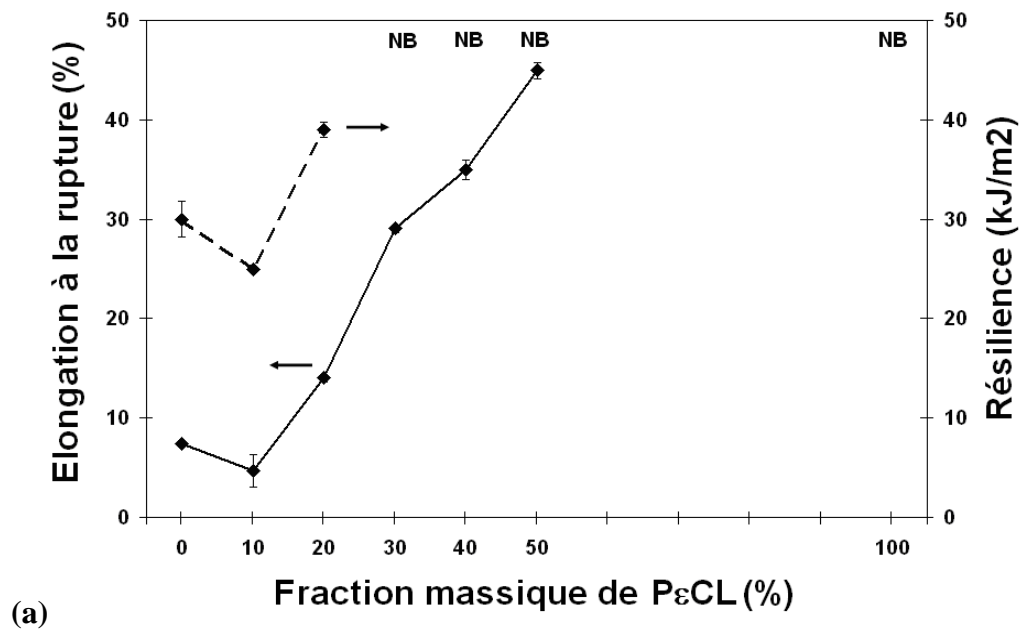
L'élongation à la rupture des trois systèmes étudiés sont résumées dans les Figures III.12.a et 13.a. Pour les mélanges PLA-U/PBS, en dessous de 40 % en masse de PBS, l'élongation à la rupture en traction est très proche de celle du PLA pur. Au-delà, l'élongation à la rupture augmente en fonction du taux de PBS dans le mélange, et est maximale pour le mélange contenant 90 % en masse de PBS (pour une valeur de 400 % d'élongation). La Figure III.12.b montre les courbes « contrainte – élongation » des mélanges PLA-U/PBS en fonction du taux d'incorporation de PBS. Pour le PLA-U et les mélanges contenant moins de 40 % en masse de PBS les mélanges cassent de façon fragile. Pour le PBS pur, aucun seuil de ductilité n'est observé. La faible élongation du PBS pourrait avoir pour origine sa forte cristallinité. Cependant, la différence de cristallinité est insignifiante comparé au large écart d'élongation qui caractérise les échantillons contenant de fortes proportions de PBS (25% contre 400% respectivement pour le PBS pur et le mélange PLA/PBS m:m 10/90). D'autres explications doivent pouvoir justifier ces différences.

Dans le cas des mélanges à base de P $\epsilon$ CL, l'évolution de l'élongation à la rupture est très proche de celle des mélanges à base de PBS. L'élongation à la rupture augmente significativement dès 20% d'incorporation de P $\epsilon$ CL et atteint 45 % d'élongation pour le mélange PLA-NW/P $\epsilon$ CL m:m 60/40. La Figure III.13.b donne les courbes « contrainte – élongation » de ces mélanges en fonction du taux d'incorporation de P $\epsilon$ CL. Les échantillons cassent de façon fragile en dessous de 40% d'incorporation de P $\epsilon$ CL. Pour la P $\epsilon$ CL pure, une élongation supérieure à 800% est observée comme attendu (*Semba, 2006*). La formation de lamelles de cisaillement en traction est également observée lors de la phase de renforcement, tout comme dans le cas d'autres polymères de grande diffusion tel que le PET (*Kausch, 2001*). Il est intéressant d'observer que la forte élongation de la P $\epsilon$ CL pure est indépendante de sa cristallinité, pourtant élevée ( $\chi$ (P $\epsilon$ CL) = 45%) ce qui appuie l'hypothèse selon laquelle il puisse y avoir une autre origine à la faible élongation du PBS.



**Figure III.12 : Tracé des principales courbes de traction des mélanges PLA-U/PBS : (a) Elongation à la rupture et résilience en fonction de la composition du mélange (NB correspond aux échantillons n'ayant pas cassé lors du test au choc) (b) courbes contrainte-élongation des mélanges PLA\_U/PBS**





**Figure III.13 : Principales courbes de traction des mélanges PLA-NW/ P $\epsilon$ CL : (a) Elongation à la rupture et résilience en fonction de la composition du mélange (NB correspond aux échantillons n'ayant pas cassé lors du test au choc) (b) courbes contrainte-élongation des mélanges PLA-NW/ P $\epsilon$ CL**

### *II.2.1.3. Résilience*

Les Figures III.12.a et 13.a décrivent également l'évolution de la résilience de ces systèmes. Dans le cas des mélanges à base de PBS, la résilience augmente en fonction du taux de PBS, les échantillons ne cassant pas au-delà de 30 % en masse d'incorporation de PBS. Dans le cas des mélanges à base de P $\epsilon$ CL, la résilience augmente également en fonction du taux de P $\epsilon$ CL. Les échantillons ne cassent pas au-delà de 20 % d'incorporation de P $\epsilon$ CL. De façon assez inattendue, le mélange PLA-NW/P $\epsilon$ CL m:m 90/10 possède une résilience plus faible que celle des autres mélanges ce qui est a priori contradictoire avec la littérature sur l'amélioration de la tenue au choc des thermoplastiques renforcés par des élastomères. En effet, dans de nombreux cas, un extrémum local est observé dans l'évolution de la résilience, et ce dernier peut être relié à une dispersion optimale de la phase caoutchoutique dans la matrice thermoplastique. Cet extrémum est généralement observé entre 5 et 15% d'incorporation en masse (*Hugues, 2007*).

Les différences observées au niveau de l'évolution de la résilience du PBS et de la P $\epsilon$ CL en mélange avec le PLA, n'étaient pas anticipées. En effet, la P $\epsilon$ CL, possède une  $T_v$  ainsi qu'un module d'Young bien inférieurs à ceux du PBS. Ainsi, pour des taux d'incorporation identiques, la P $\epsilon$ CL devrait conduire à des résiliences plus élevées que le PBS. Plusieurs explications peuvent cependant rendre compte de ces observations comme le degré de mélange, la taille des nodules et la distance inter-nodulaire ou la nature des interfaces entre les constituants (*Wu, 1985*). Les morphologies observées, pour ces deux systèmes sont assez similaires, et ne semblent pas pouvoir justifier les différences de résilience. En revanche, l'étude sur la compatibilisation réactive des mélanges PLA-NW/P $\epsilon$ CL, traitée plus bas au paragraphe 3, indique que les morphologies ont peu d'influence sur l'obtention de résiliences élevées pour nos systèmes. Ainsi, les mélanges à base de PBS pourraient avoir une plus grande résilience que ceux à base de P $\epsilon$ CL grâce à des interactions favorables entre PLA et PBS, toutes choses égales par ailleurs (taux de cristallinité, coefficient de retrait en injection, degré de dispersion, ...). Par ailleurs, dans le paragraphe 2.3.7 de cette étude, nous tâchons de modifier les conditions de mise en forme du mélange non réactifs PLA-NW/P $\epsilon$ CL m:m 80/20, afin d'obtenir de meilleures résiliences.

#### *II.2.1.4. Conclusions*

Il faut noter que le mélange PLA-U /PBS m:m 40/60 présente une ductilité et une élongation à la rupture améliorées par rapport au PLA-U pur (cet échantillon ne casse pas en test au choc et son élongation à la rupture est de l'ordre de 60%), contre une perte en module d'Young de l'ordre de 50 % (1730 MPa contre 3290 MPa pour le PLA-U) ce qui présente un intérêt conséquent pour le reste de l'étude et justifie que ce mélange soit retenu dans le chapitre 4 pour subir les vieillissement hygrothermiques. De plus, ce mélange devrait être biodégradable et potentiellement biosourcé à court terme.

En outre, concernant les mélanges PLA/PεCL, le mélange PLA-NW/PεCL m:m 80/20 présente un ratio optimal module de Young / résilience. Le mélange PLA-NW/PεCL m:m 80/20 présente un bon ratio résilience / module d'Young. C'est pourquoi, dans le paragraphe 3, ce mélange est choisi pour réaliser les tests de compatibilisation réactive et sera la référence utilisée pour les tests de vieillissement dans le chapitre 4.

### **II.2.2. Propriétés thermiques et diffraction des rayons X**

Les Tableau 3.x 3 et 4 donnent les premières montées en DSC des différents mélanges.

#### *II.2.2.1. Températures de fusion*

Pour tous les mélanges, deux pics de fusion, et deux pics de cristallisation, correspondant aux polymères purs sont observés. Cela confirme que ces mélanges sont immiscibles en phase cristalline. Cependant, dans le cas des mélanges PLA-U/PBS uniquement, les pics de fusion observés varient légèrement et linéairement en fonction de la composition du mélange. Pour le PLA-U,  $T_f$  décroît avec le taux d'incorporation de PBS, alors que, pour le PBS  $T_f$  diminue avec le taux d'incorporation de PLA-U. De façon assez surprenante, ces variations ont une intensité de 7 °C pour les deux polymères, sur l'ensemble des compositions testées. Habituellement, la dépression des points de fusion, qui est bien plus intense (de l'ordre de 15 °C) est reliée à une dépression thermodynamique issue d'une réduction de potentiel chimique d'un polymère due à la dissolution d'une seconde phase polymérique (*Yokohara, 2008*). Cependant d'autres paramètres peuvent également influencer sur les points de fusion des composants d'un mélange. Par exemple, l'épaisseur des lamelles cristallines (*Hoffman, 1976*), la transestérification (*Wang, 2000*) et la transcristallinité (*Anal,*

2001) peuvent aussi influencer les points de fusion des composants du mélange. Aucun test n'ayant été réalisé pour mesurer les épaisseurs des lamelles cristallines nous ne pouvons conclure rigoureusement sur cet aspect. Cependant, une étude a montré l'absence de variation d'épaisseur de lamelle cristalline dans le cas des mélanges PLA/PBS bien qu'aucune variation de point de fusion n'était observée par ailleurs (*Wuk Park, 2002*). De plus, la suite de notre étude démontre l'absence de transestérification et de transcristallinité entre le PLA et le PBS (paragraphe 2.3.6). Puisque les caractérisations à l'état fondu révèlent une miscibilité pour certaines compositions des mélanges PLA-U/PBS (paragraphe 2.2.2.5), on peut supposer qu'une interaction thermodynamique soit possible entre le PLA-U et le PBS. Ainsi, en conclusion, on peut supposer que la diminution de la température de fusion du PLA-U et du PBS lors de leur mélange, puisse avoir pour origine des interactions thermodynamiques entre ces constituants.

Dans le cas des mélanges PLA-NW/PεCL aucune variation de température de fusion n'est observée comme dans le cas des mélanges à base de PBS.

#### *II.2.2.2. Taux de cristallinité*

Le taux de cristallinité de tous les composants des mélanges augmentent, de façon non monotone, en fonction du taux d'incorporation de PBS ou de PεCL dans les mélanges. Cependant, pour les mélanges à base de PBS, au-delà de l'inversion de phase du mélange (entre 50 et 60 % en masse PBS),  $\chi_c(\text{PBS})$  reste constant. Cela pourrait être relié au fait que le PLA cristallise à des températures supérieures à celle du PBS, limitant ainsi la mobilité des chaînes de PBS, ce qui est particulièrement plausible lorsque le PLA est la phase continue du mélange.  $\chi_c(\text{PεCL})$  connaît une augmentation plus importante que  $\chi_c(\text{PBS})$  (croissance de 33 % entre le mélange 10/90 et le mélange 50/50) alors que la plus grande variation de cristallinité est enregistrée pour les PLA est celle du PLA-U.

**Tableau III.6 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-U/PBS**

Composition des mélanges PLA-U /PBS (m/m)	PBS				PLA-U			
	Tf (°C)		$\chi_c$ (%)		Tf (°C)		$\chi_c$ (%)	
100/0	–	–	–	–	174,5	+/- 1	3,8	+/- 1,1
90/10	108	+/- 1	40,8	+/- 0,2	168,8	+/- 1,5	21	+/- 1,2
80/20	109,2	+/- 1,5	40,8	+/- 0,2	170,3	+/- 1,5	23	+/- 2,1
70/30	110,9	+/- 0,5	46,2	+/- 0,45	169,3	+/- 1,5	25	+/- 2,2
60/40	110,2	+/- 1,2	48,1	+/- 0,91	169,8	+/- 0,5	22	+/- 2,1
50/50	114,2	+/- 1	45,3	+/- 1,36	172,9	+/- 1	29	+/- 1,3
40/60	112,5	+/- 0,2	54,4	+/- 0,91	169,6	+/- 0,1	23	+/- 2,3
30/70	112,9	+/- 1,1	54,4	+/- 0,1	168,7	+/- 1,1	25	+/- 0,5
20/80	113	+/- 2	53,5	+/- 0,5	167,6	+/- 1,3	31	+/- 2,2
10/90	113,4	+/- 0,5	54,4	+/- 0,5	166,9	+/- 1	37	+/- 1,2
PBS	115	+/- 1,1	55,3	+/- 0,5	–	–	–	–

**Tableau III.7 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-NW/PεCL**

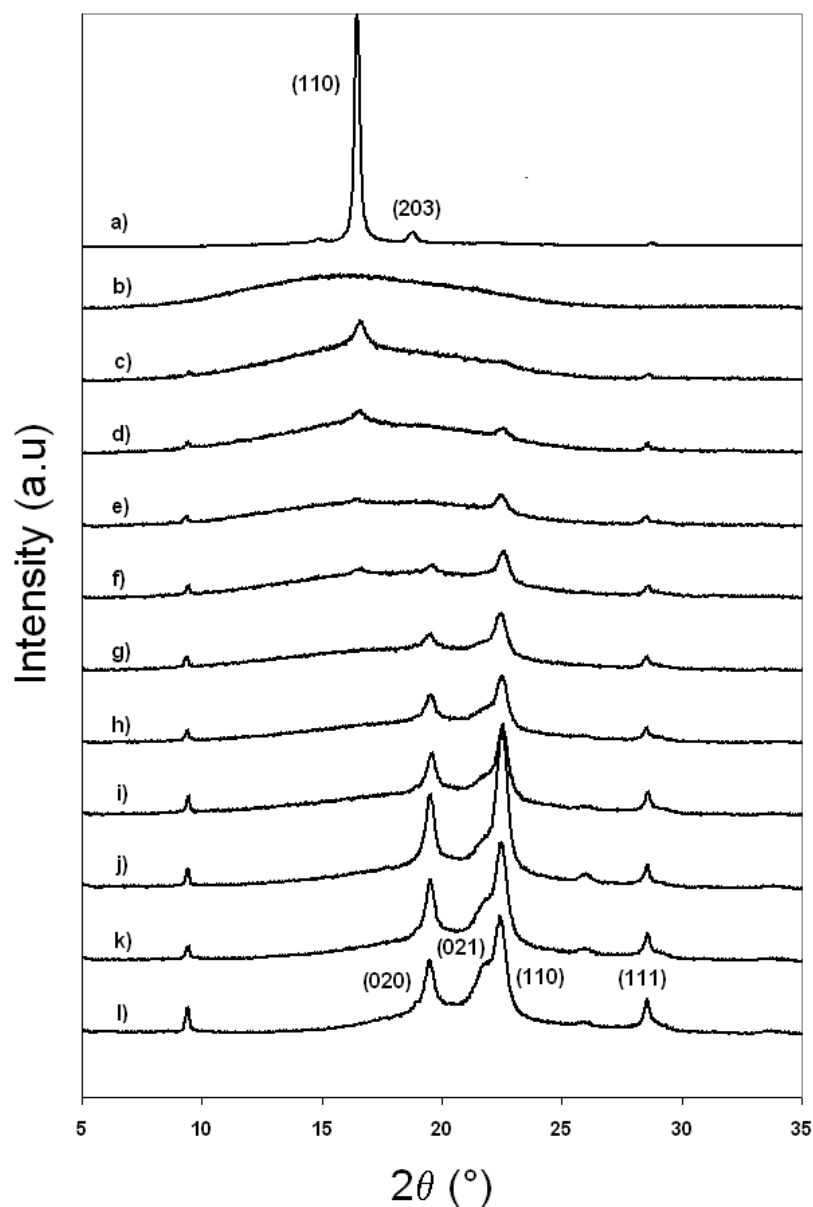
Composition des mélanges  PLA-NW/ PεCL (m:m)	PεCL				PLA-NW			
	Tf (°C)		$\chi_c$ (%)		Tf (°C)		$\chi_c$ (%)	
100/0	–	–	–	–	151,7	+/- 1,1	3,9	+/- 0,9
90/10	60,4	+/- 1	35,8	+/- 1,9	152,5	+/- 0,5	13,4	+/- 1,1
80/20	62,1	+/- 0,2	43,2	+/- 1,2	153,7	+/- 1	14,9	+/- 1,8
70/30	61,3	+/- 1,1	44,6	+/- 1,5	154,6	+/- 1,5	16,1	+/- 1,5
60/40	60,4	+/- 0,2	45,7	+/- 1,8	153,2	+/- 0,5	18,7	+/- 1,9
50/50	59,7	+/- 1,1	47,8	+/- 0,9	151,5	+/- 0,8	20,5	+/- 1,1
PεCL	61,9	+/- 0,5	53,1	+/- 1,2	–	–	–	–

$\chi_c$ (PLA-NW) augmente d'un facteur 5 entre le mélange 10/90 et le mélange 50/50. Ces résultats montrent une réelle aptitude de la PεCL à augmenter la cristallisation du PLA ce qui a été relié à une miscibilité partielle à l'état fondu (et non à un effet nucléant) par Yang et al. (Yang, 1997).  $\chi_c$ (PLLA) augmente donc en fonction du taux de PBS et de PεCL d'environ 4 % pour les PLA purs à 29 et 20,5 % respectivement pour les mélanges PLA-U/PBS 90/10 et PLA-NW/PεCL 50/50. Les temps de maintien appliqués lors de la mise en forme par injection des différents mélanges pourraient justifier ces variations, cependant, comme les variations de cristallinité sont linéaires et non discrètes, comme le changement de temps de maintien, cette hypothèse semble erronée. D'autres explications ont été fournies par la littérature, (Yokohara, 2008, Wuk Park, 2002, Shibata, 2006) d'après Yokohara et al., l'interface de gouttes de PBS fondu pourraient jouer le rôle d'agents nucléants hétérogènes pour la cristallisation du PLA. Par conséquent, la vitesse de cristallisation du PLA pourrait être promue par l'abaissement de l'énergie d'activation de cristallisation du PLA fondu en présence du PBS ou de PεCL. De plus, la comparaison des cristallinités des mélanges 50/50 indique également que le PLA-U ait plus d'aptitudes à cristalliser que le PLA-NW et/ou que le PBS accélère mieux cette cristallisation que la PεCL (quel que soit le mécanisme impliqué : nucléation ou miscibilité à l'état fondu).

En résumé, le PLA réduit la cristallinité du PBS et de la P $\epsilon$ CL en réduisant la mobilité de leurs chaînes alors que le PBS et la P $\epsilon$ CL peuvent accélérer la cristallisation du PLA.

Afin de vérifier l'existence de co-cristallinité dans les mélanges, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X en utilisant des barres haltères injectées. Les PLA-U purs étant presque totalement amorphes, les échantillons sont recuits à 80 °C pendant 72 h afin d'obtenir de meilleurs signaux. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure III.14. Les valeurs sont données en fonction des angles de diffraction ( $^{\circ}$ ,  $2\theta$ ) et en fonction de la distance d'espacement inter-feuillet (en Å). Le spectre de diffraction du PLA-U et NW ne contient aucun pic, ce qui était attendu (*Wuk Park, 2002*), alors que le PLA recuit possède des pics de diffraction intenses à 16,5 ° (5,35 Å) et 19 ° (4,47 Å), correspondant aux plans (110) et (203) respectivement.

Le diffractogramme du PBS pur possède un pic de diffraction intense relié au plan (110) à 22,9 ° (3,95 Å) et des pics plus faibles issus des plans (021), (020), et (111) à 22 ° (4,11 Å), 19,7 ° (4,54 Å), et 29,3 ° (3,12 Å) respectivement. Le diffractogramme de la P $\epsilon$ CL pure possède un pic de diffraction intense relié au plan (110) à 21,6 ° (4,11 Å) et un pic plus faible correspondant au plan (200) à 23,8 ° (3,73 Å) (*Bittiger, 1970*). Pour tous les mélanges, aucun nouveau pic n'est observé indiquant qu'aucune nouvelle phase cristalline n'est obtenue. Ainsi, puisque deux températures de cristallisation et deux températures de fusion sont observées et qu'aucune nouvelle phase cristalline n'est observée, on peut conclure qu'aucune co-cristallisation ne se produit entre les deux composants et les paramètres de maille restent inchangés même après mélange. Ces résultats confirment ceux de Park et al. (*Wuk Park, 2002*) pour les mélanges PLA-U/PBS.



**Figure III.14 : Spectrogrammes de diffraction des rayons X des mélanges PLA-U/PBS obtenus à partir des barres haltères injectées (a) PLA recuit (b) PLA; (c) 90/10; (d) 80/20; (e) 70/30; (f) 60/40; (g) 50/50; (h) 40/60; (i) 30/70; (j) 20/80; (k) 10/90; (l) PBS**

### II.2.3. Comportement thermomécanique au voisinage de la température de transition alpha ( $T_\alpha$ )

L'un des critères intéressants pour évaluer la compatibilité en phase amorphe de polymères en mélange est le suivi de leur  $T_v$ . Dans les mélanges miscibles, un mélange intime à une échelle moléculaire est obtenu et une seule  $T_v$  est observée, dont la valeur est intermédiaire de celles des composants purs. En outre, lorsqu'un mélange possède deux  $T_v$ ,



ayant les mêmes valeurs que celles des composants, le système est complètement immiscible en phase amorphe. Des exemples intermédiaires existent également, où deux  $T_v$  sont observées et peuvent varier en fonction de la composition du mélange, dans une plage de valeurs bornées par les  $T_v$  des composants (*López-Rodríguez, 2006*). Dans ce cas précis, on parle de mélange partiellement compatible. Cependant, les  $T_\alpha$  de mélanges complètement immiscibles peuvent également varier en fonction de la composition du mélange. Par exemple, dans le cas de mélanges de polymères semi-cristallins, l'effet de la morphologie sur la  $T_v$  du composant le plus rigide, a été démontré (*Thirtha, 2006*). Pour des mélanges polystyrène/poléthylène et polystyrène/polypropylène, la  $T_v$  du polystyrène augmente (les variations sont de l'ordre de 5 °C) en fonction de la taille des nodules dispersés. Enfin, la  $T_v$ , qui traduit la mobilité des chaînes de polymère, peut être également impactée par la cristallinité. Dans le cas du PLA, des augmentations de cristallinité d'environ 40 % ont été reliées à des diminutions de  $T_\alpha$  de 5 °C (*Saiter, 2007*).

Les Figures III.15 et III.17 donnent le suivi de  $\log(E'')$  des mélanges à base de PBS et de P $\epsilon$ CL à proximité des  $T_v$  de chaque composé pur. Sur les Figure III.15.a et III.16.a, les valeurs des courbes de  $\log(E'')$  à proximité de  $T_v(\text{PBS})$  sont multiplié par deux, de façon à mieux distinguer les signaux. De plus, les Figures III.16 et III.18 résument les valeurs de  $T_\alpha$ , la relaxation principale, mesurées à partir des maximums de variation de  $\log(E'')$ .  $T_\alpha(\text{PBS})$  est observée vers -26 °C,  $T_\alpha(\text{P}\epsilon\text{CL})$  est observée vers -54°C, et  $T_\alpha(\text{PLA})$  sont respectivement de 65 et 63 °C pour le PLA-U et le PLA-NW. On observe, pour les deux systèmes étudiés, deux  $T_\alpha$ , suggérant que les polymères ne sont pas miscibles en phase amorphe. Ce résultat est fréquent dans le cas de polymères de haut poids moléculaire, et trouve son origine dans la forte diminution d'entropie lors du mélange. Pourtant des études antérieures ont montré que les mélanges PLA/PBS peuvent être thermodynamiquement miscibles, notamment à l'aide de la théorie de Flory-Huggins (*Wuk Park, 2002*). Ces résultats montrent qu'il est possible de retrouver une certaine compatibilité entre le PLA et le PBS en phase amorphe. De même, dans le cas des mélanges PLA/P $\epsilon$ CL, des études antérieures ont montré la possibilité qu'une certaine quantité de P $\epsilon$ CL puisse être dissoute dans les phases riches en PLA (*López-Rodríguez, 2006*).

Dans cette étude, les  $T_\alpha(\text{PLA})$  varient en fonction de la composition du mélange, ce qui implique qu'une certaine dissolution du PBS ou de la P $\epsilon$ CL soit effective dans les phases riches en PLA. Pour les mélanges PLA-U/PBS, dont la phase continue est le PLA, la  $T_\alpha$  diminue de 65 °C, pour le PLA-U vierge, à 61 °C pour le mélange PLA-U/PBS m/m 50/50.

Puis, au-delà de l'inversion de phase, lorsque la phase continue est le PBS (entre 50 et 60 % en masse PBS en se basant sur les compositions massiques),  $T_{\alpha}(\text{PLA-U})$  atteint un plateau vers 61 °C. Bien que la partie amorphe de ce mélange soit bi-phasique, une partie du PBS peut être dissoute dans les phases riches en PLA-U, conduisant à une diminution de  $T_{\alpha}(\text{PLA})$ . De même dans le cas des mélanges à base de PεCL,  $T_{\alpha}(\text{PLA-NW})$  varie de 63 à 59 °C entre l'homopolymère pur et le mélange 50/50.

Cette miscibilité partielle peut être quantifiée à l'aide de l'équation de Fox :

$$\frac{1}{T_{\alpha,m}} = \frac{\omega_{\text{PBSouP}\epsilon\text{CL}}}{T_{\alpha \text{ PBSouP}\epsilon\text{CL}}} + \frac{(1-\omega_{\text{PBSouP}\epsilon\text{CL}})}{T_{\alpha \text{ P(L)LA}}} \quad (\text{Eq.III. 1})$$

$T_{\alpha m}$  est la  $T_{\alpha}$  du PLA en mélange.  $\omega_{\text{PBSouP}\epsilon\text{CL}}$  est la fraction massique de PBS (ou de PεCL) théoriquement dissoute dans les phases riches en PLA. Pour effectuer ce calcul, l'équation de Fox nécessite d'être transformée de façon à exprimer  $\omega_{\text{PBSouP}\epsilon\text{CL}}$  en fonction de  $T_{\alpha m}$ .

Dans le cas des mélanges PLA-U/PBS, la fraction de PBS reste constante au-delà de l'inversion de phase. A partir des valeurs de  $T_{\alpha}(\text{PLA})$ , il est ainsi possible d'évaluer des miscibilités maximales à partir des mélanges 50/50, montrant qu'environ 2 à 2,5 % en masse de PBS et de PεCL sont miscibles dans les PLA. D'après l'exemple donné par les mélanges à base de PBS, on peut supposer que la  $T_{\alpha}(\text{PLA})$  des mélanges à base de PεCL ne varie pas au-delà de ces compositions. De façon intéressante, on remarque que les mélanges à base de PLA semblent avoir une aptitude identique à la dissoudre la PεCL, ce qui était a priori inattendu (pas de courtes chaînes dans les deux PLA, taux de d-lactide différents a priori ...).

La tendance de  $T_{\alpha}(\text{PLA})$  dans ces mélanges est très proche de celle observée dans la littérature pour des mélanges PLA/PεCL (*López-Rodríguez, 2006*). Dans ces mélanges,  $T_{\alpha}(\text{PLA})$  diminue tant que la PεCL est la phase dispersée, puis ne varie plus au-delà de l'inversion de phase. A l'aide de l'équation de Fox, les auteurs relient la diminution de 7 °C de  $T_{\alpha}(\text{PLA})$  à une miscibilité partielle maximale de la PεCL dans les phases riches de PLA de 1 % en masse. Cependant, le suivi est réalisé dans cette étude à partir de  $\tan(\delta)$ , ce qui n'est pas adapté à l'étude de mélanges ayant des compositions en phase caoutchoutique différentes. Cette valeur est légèrement inférieure à celle observée dans le cas des mélanges PLA/PBS mais assez proche de celle que nous calculons pour les mélanges PLA/PεCL (de 4 °C).

Pour le mélange PLA-U/PBS, la  $T_{\alpha}(\text{PBS})$  augmente en fonction du taux de PLA-U de -26 à -22 °C, montrant la dissolution de PLA-U dans les phases riches en PBS. Les variations de  $T_{\alpha}(\text{PBS})$  ne peuvent être expliquées par des changements de cristallinité ou de morphologie de ce composant. En revanche, l'équation de Fox permet de quantifier une fraction massique théorique de 4% de PLA-U dissoute dans les phases riches en PBS, ce qui n'avait pas été rapporté pour ses mélanges à notre connaissance jusqu'à présent. Les variations de  $T_{\alpha}(\text{PeCL})$  dans les mélanges à base de PLA-U et de PLA-NW peuvent être reliées à des taux de dissolution de PeCL dans les PLA de l'ordre de 2 % en masse.

Les tendances observées semblent indiquer une plus grande dissolution mutuelle dans les mélanges PLA/PBS, ce qui peut être justifié à l'aide du calcul des coefficients totaux de solubilité de la PeCL et du PBS. Pour ce faire, on utilise la méthode de contribution des groupements chimiques de Hoy, elle-même basée sur la méthode classique de calcul des coefficients de solubilité de Hansen (*Van Krevelen, 1990*). L'équation (2) donne le détail du calcul du paramètre total de solubilité selon la méthode de Hoy :

$$\delta_t = \frac{F_t}{V} + \frac{277 \times \Delta_T^P}{0.5 \times V} \quad (\text{Eq.III. 2})$$

Avec  $\delta_t$  le paramètre total de solubilité,  $V$  le volume molaire de l'unité structurale du polymère,  $F_t$  la fonction d'attraction molaire et  $\Delta_T^P$  le facteur de correction de Lydersen. Le Tableau III.6 résume le détail des calculs pour le PLA, le PBS et la PeCL. Le paramètre de solubilité total du PLA, de  $21,28 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ , est légèrement plus proche de celui du PBS, de  $21,39 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ , que de celui de la PeCL, qui est de  $20,39 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ . Même si les valeurs, calculées à partir de la nature chimique des polymères, ne sont pas significativement différentes, elles indiquent que théoriquement le PBS devrait être plus soluble que la PeCL dans le PLA en phase amorphe.

Par ailleurs, la faible différence de solubilité observée pourrait également être justifiée par la différence de polydispersité entre le PBS et la PeCL. En effet, le PBS ayant un indice de polydispersité élevé ( $I = 1,73$ ), il est susceptible de contenir une plus grande proportion de courtes chaînes que la PeCL ( $I = 1,3$ ), ces courtes chaînes pouvant être plus facilement intégrées dans la phase amorphe du PLA.

**Tableau III.8 : Paramètre de solubilité total du PLA, du PBS et de la PεCL calculés à partir de la méthode de contribution des groupements de Hoy (*Van Krevelen, 1990*)**

Fonctions molaires additives	PLA	PBS <sup>a</sup>	PεCL
$F_t$	1119,5	2821,56	1985
$V$	54,8	137,41	101,4
$\Delta_T^p$	0,085	0,21	0,15
$\delta_t \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	21,28	21,39	20,39

<sup>a</sup> PBS poly(butylenes-co- succinate-co-lactate) contient 3 % molaire de lactate (*Mitomo, 2005*).

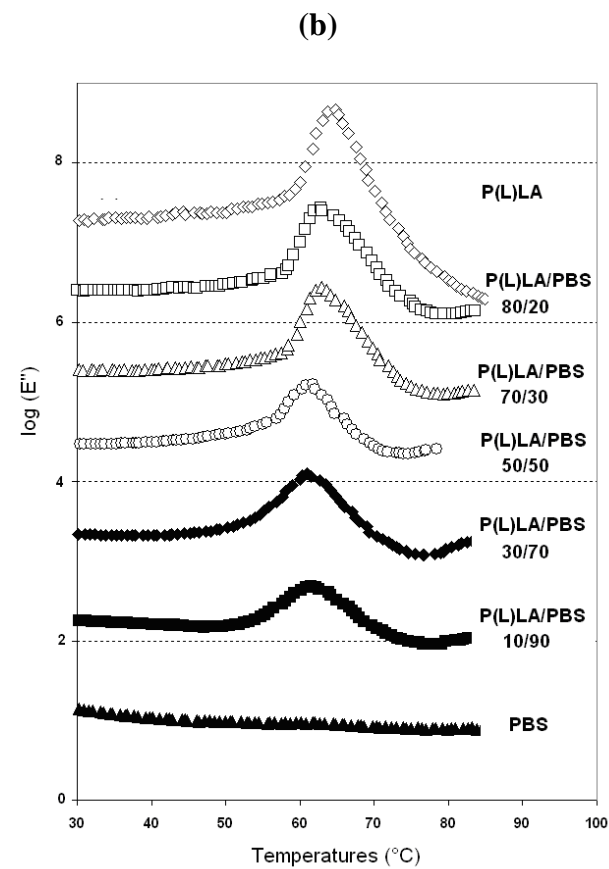
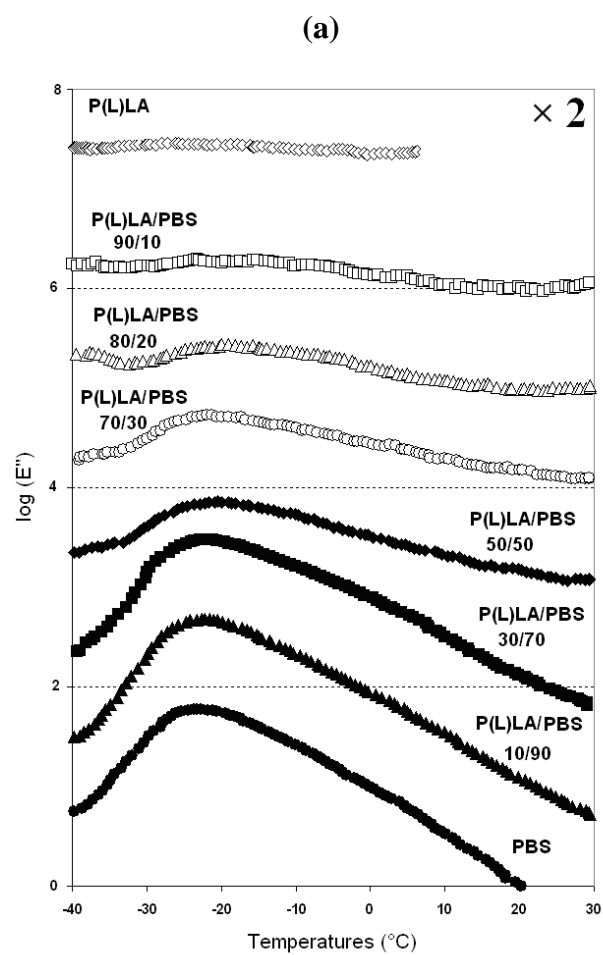
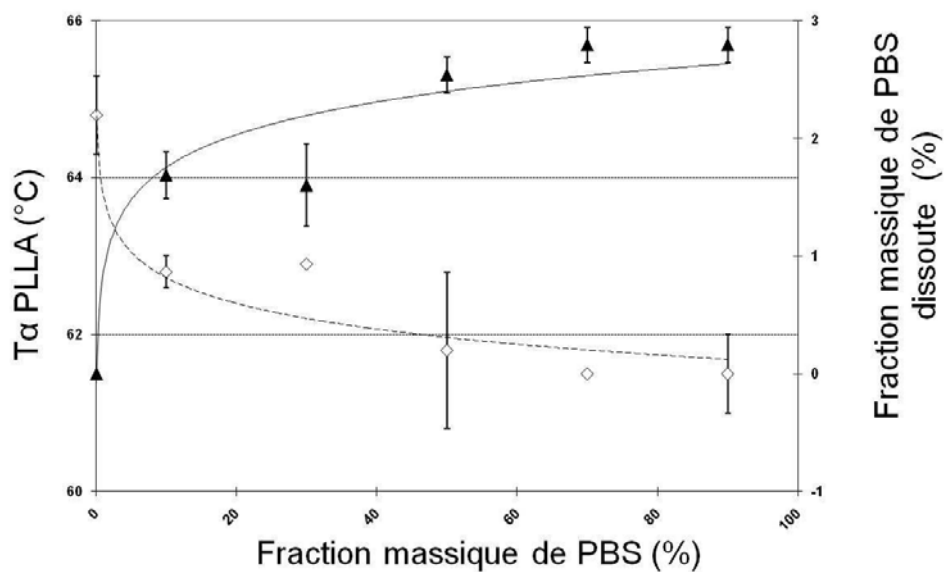
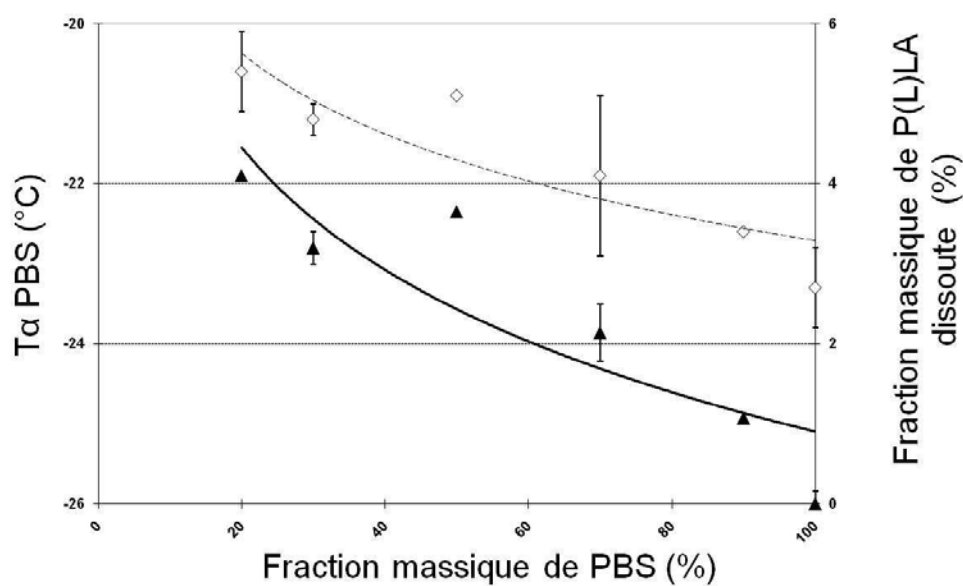


Figure III.15 :  $\log(E'')$  dans le domaine de (a)  $T\alpha(\text{PBS})$  et (b)  $T\alpha(\text{PLA-U})$  en fonction de la température pour les mélanges PLA-U/PBS: ( $\diamond$ ) PLA ( $\square$ ) 90/10 ( $\Delta$ ) 70/30 ( $\circ$ ) 50/50 ( $\diamond$ ) 30/70 ( $\blacksquare$ ) 10/90 ( $\blacktriangle$ ) PBS

(a)



(b)



**Figure III.16: a)  $T_{\alpha}$ (PLA-U) ( $\diamond$ ) et b)  $T_{\alpha}$ (PBS) ( $\diamond$ ) déterminées par caractérisation thermomécanique autour de  $T_v$  à partir des variations de  $\log(E'')$  et fractions massiques respectivement de PBS et de PLA-U théoriquement dissout lorsqu'ils sont dispersés dans les phases riches, en fonction de la composition des mélanges**

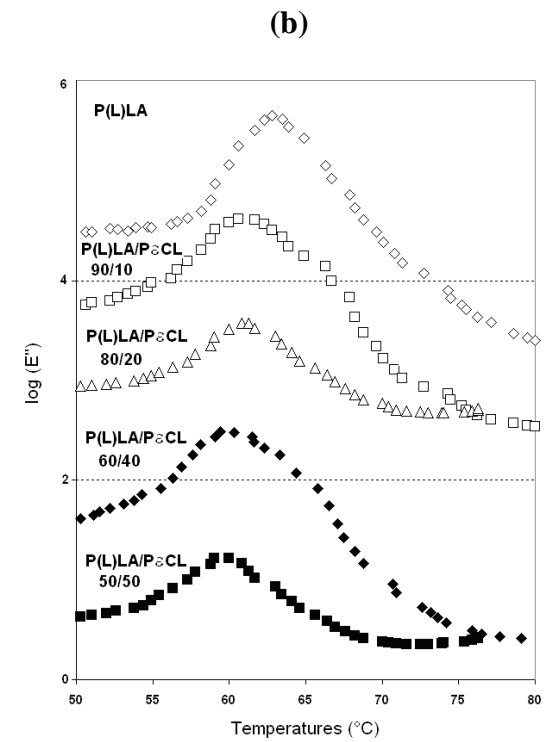
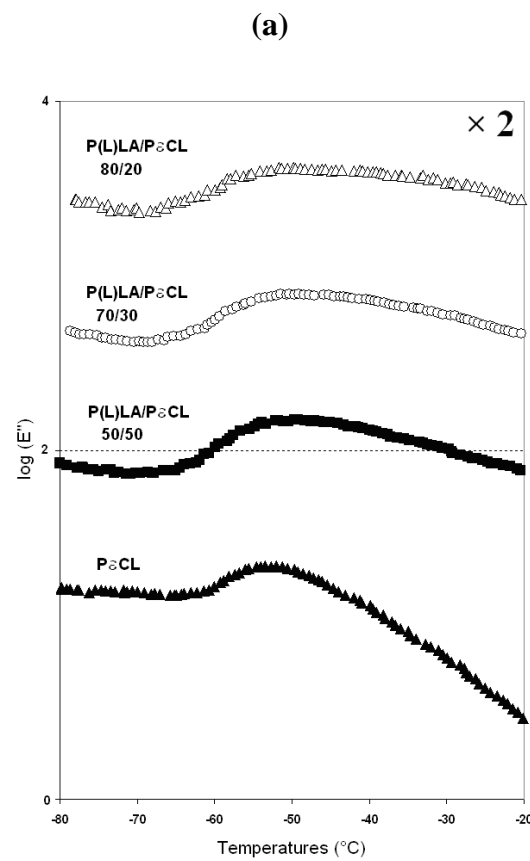
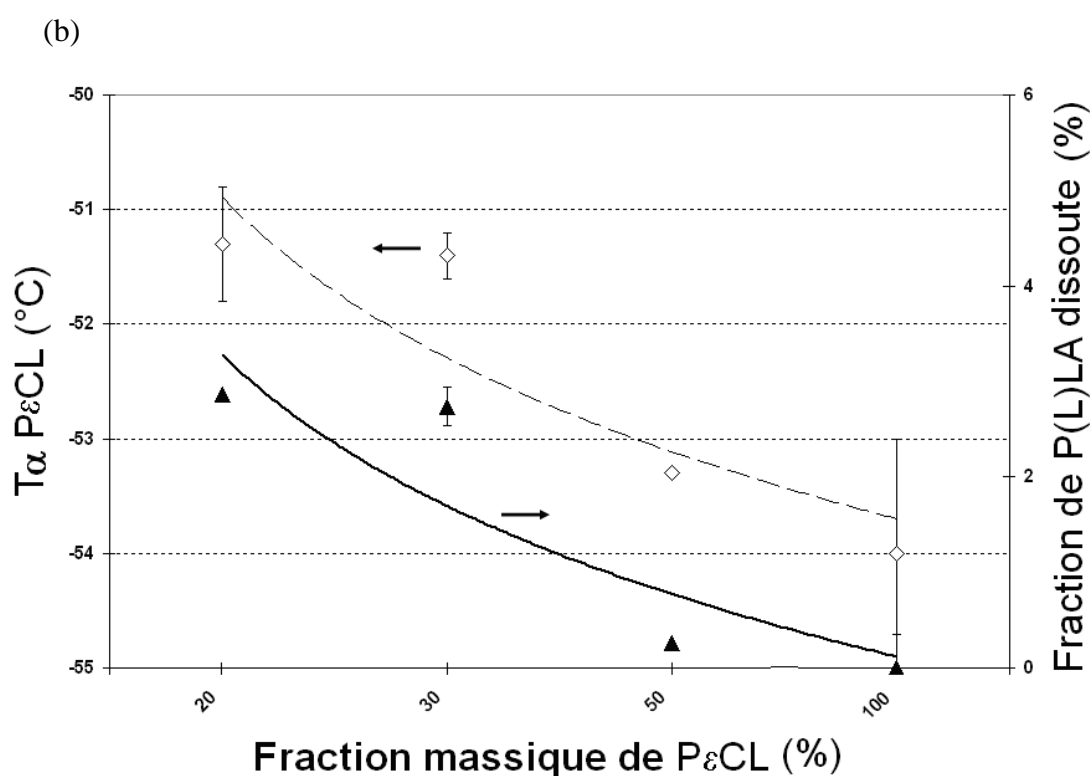
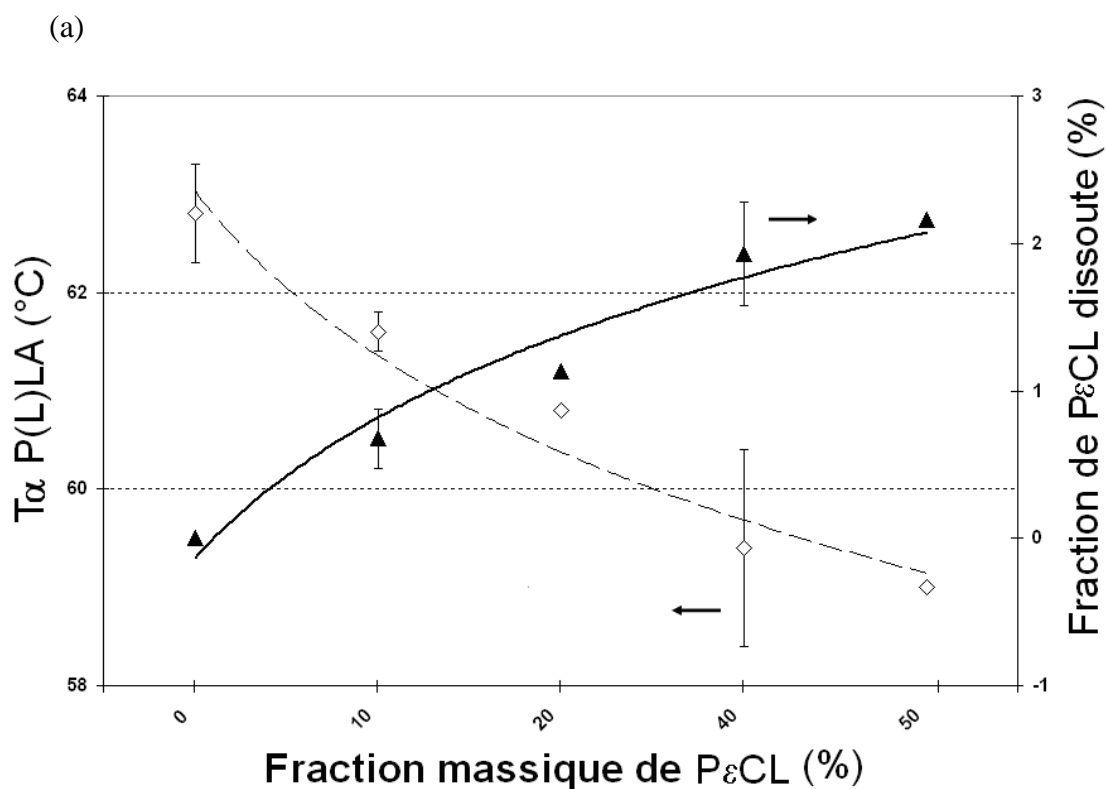


Figure III.17 :  $\log(E'')$  dans le domaine de (a)  $T_{\alpha}(\text{P}\square\text{CL})$  et (b)  $T_{\alpha}(\text{PLA-NW})$  en fonction de la température pour les mélanges PLA-NW/P $\square$ CL ( $\diamond$ ) PLA-NW ( $\square$ ) 90/10 ( $\Delta$ ) 80/20 ( $\circ$ ) 70/30 ( $\blacklozenge$ ) 60/40 ( $\blacksquare$ ) 50/50 ( $\blacktriangle$ ) P $\square$ CL



**Figure III.18 : a)  $T_{\alpha}$ (PLA-NW) (◇) et b)  $T_{\alpha}$ (P□CL) (◇) déterminées par caractérisation thermomécanique autour de  $T_v$  à partir du suivi de  $\log(E'')$  et fractions massiques respectivement de PBS et de PLA-NW théoriquement dissoute lorsqu'ils sont dispersés dans les phases riches, en fonction de la composition des mélanges**



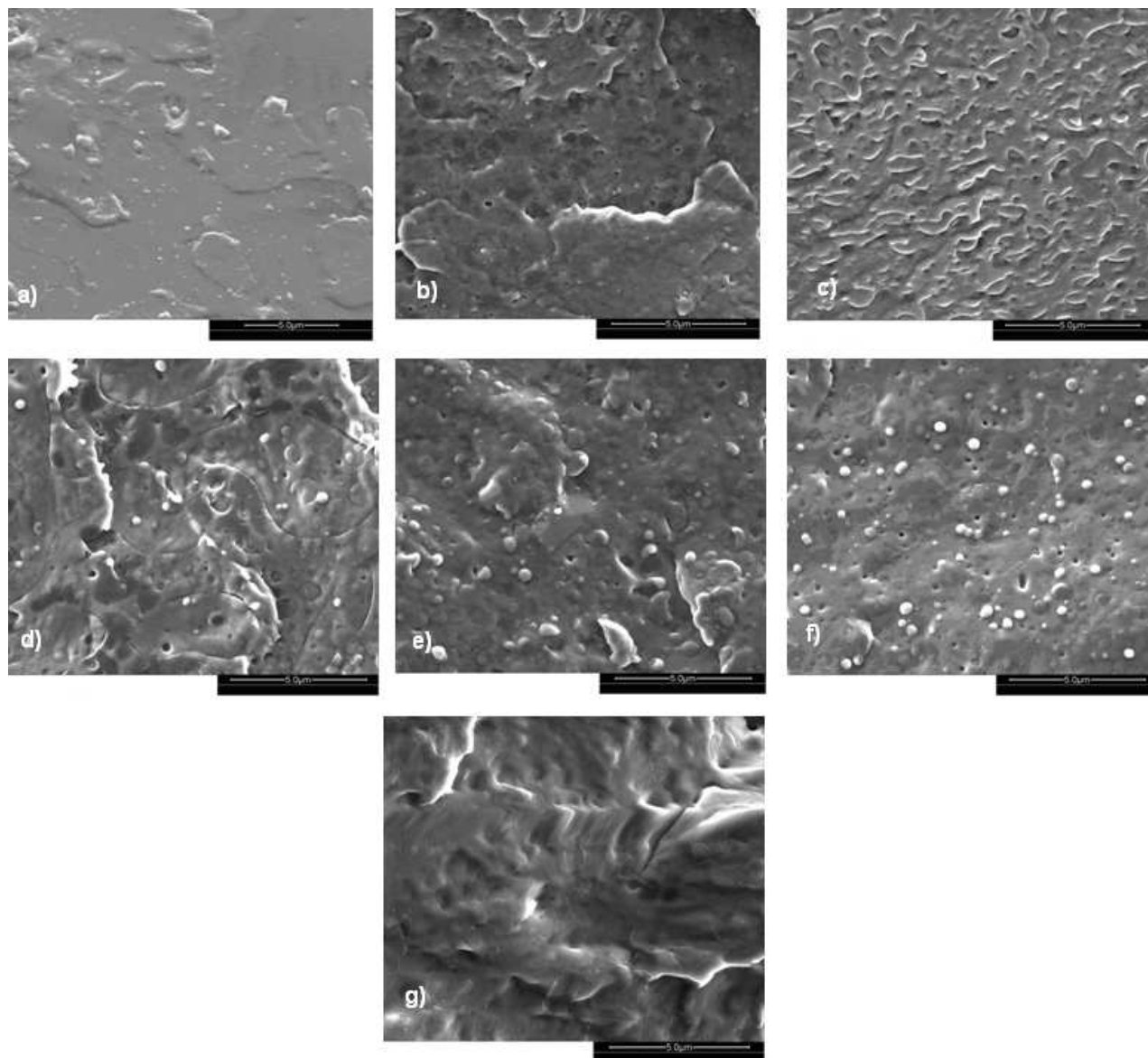
#### II.2.4. Suivi de la morphologie

Les observations microscopiques par ESEM des mélanges PLA/PBS et PLA/PεCL sont présentées en Figure III.19 et II.20. Un bon degré de mélange est obtenu entre les phases polymères.

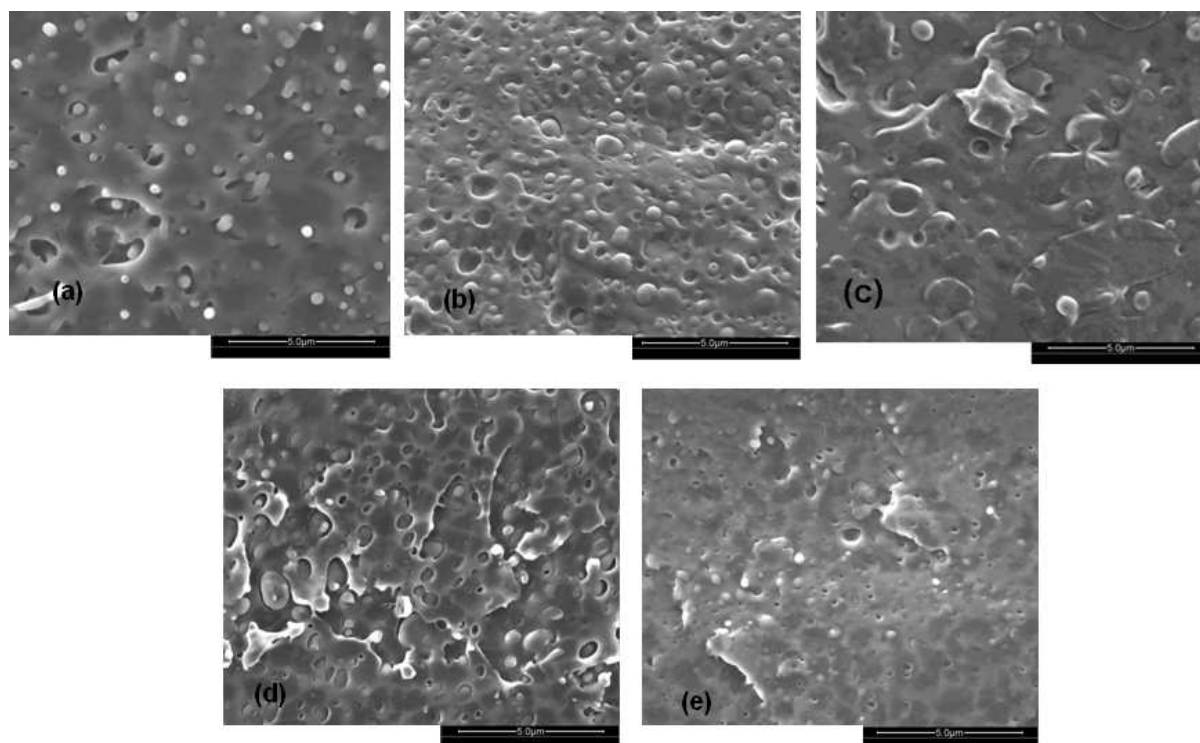
Pour les mélanges contenant moins de 50 % en masse de PBS ou de PεCL, la microstructure des mélanges est caractérisée par des inclusions sphériques relativement faibles de PBS dans une phase continue de PLA. Les diamètres des particules augmentent avec le taux de PBS de 0,3 μm pour le mélanges PLA-U/PBS m/m 90/10 à 0,9 μm pour les mélanges PLA-U/PBS m/m 70/30. Ces particules apparaissent comme étant isolées les unes des autres pour tous les mélanges sauf pour le mélange 50/50 où une morphologie bi-phasique complexe est observée. Au-delà de 50 % en masse de PBS, des inclusions sphériques de PLA dans une phase continue de PBS sont observées. La taille des particules décroît avec le taux d'incorporation de PBS de 0,6 μm pour le mélange PLA-U/PBS m/m 30/70 à 0,3 μm pour le mélange PLA-U/PBS m/m 10/90.

Pour les mélanges à base de PεCL, la microstructure est caractérisée par des inclusions sphériques relativement faibles de PεCL dans une phase continue de PLA. Les diamètres des particules augmentent avec le taux de PεCL de 0,3 μm pour le mélanges PLA-NW/PεCL m/m 90/10 à 0,6 μm pour les mélanges PLA-NW/PεCL m/m 50/50. Tout comme pour les mélanges à base de PBS, ces particules apparaissent isolées les unes des autres.

Tous les mélanges possèdent une morphologie caractéristique des mélanges immiscibles où les interfaces sont abruptes, montrant la faible adhésion des PLA avec le PBS et la PεCL. Ces observations sont en corrélation avec les résultats DSC et ceux de caractérisations thermomécaniques près de  $T_v$ . Quoi qu'il en soit, le fait qu'un bon degré de mélange puisse être obtenu entre le PLA et le PBS ou le PLA et la PεCL malgré leur immiscibilité, peut être corrélé à leurs coefficients d'expansion qui sont très proches en valeur ainsi qu'à leurs coefficients totaux de solubilité qui ont des différences inférieures à l'unité (*Park, 1992*).



**Figure III.19 : Observations ESEM des barres haltères de traction injectées à base des mélanges PLA-U/PBS, après fracture sous azote liquide**  
 (a) PLA; (b) 90/10; (c) 70/30; (d) 50/50; (e) 30/70; (f) 10/90; (g) PBS



**Figure III.20 : Observations ESEM des barres haltères de traction injectées à base des mélanges PLA-NW/PCL, après fracture sous azote liquide**  
**(a) 90/10; (b) 80/20; (c) 70/30; (d) 60/40; (e) 50/50**

## II.2.5. Caractérisation rhéologique à l'état fondu des mélanges PLA-U/PBS

Deux tests préliminaires sont réalisés sur nos échantillons :

- Le vieillissement à fréquence constante :  $6,28 \text{ rad.s}^{-1}$  ( $2\pi / \text{s}$ )
- Un test de linéarité, à l'aide d'un balayage en contrainte, à fréquence de sollicitation constante (10 rad/s)

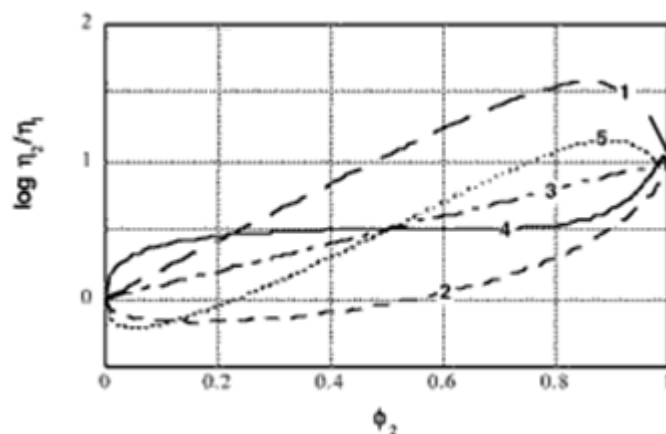
La tenue au vieillissement des polyesters étudiés est concluante pour tous les échantillons, même pour des durées de plus de 25 min. Cela montre également que les conditions de séchage sont suffisantes pour prévenir tout type de dégradation liée à la présence d'eau.

Les réponses viscoélastiques linéaires des mélanges sont déterminées en mesurant le module de conservation  $G'$  et le module de perte  $G''$ , afin de vérifier que les tests sont réalisés dans une région viscoélastique linéaire. En outre, pour les constituants des mélanges, purs, la linéarité est vérifiée jusqu'à 5% de cisaillement.

Les différentes études sur le comportement rhéologique à l'état fondu de mélanges de polymères se basant sur l'étude de leurs structures et de leurs caractéristiques thermodynamiques montrent que les mélanges peuvent être divisés en quatre familles (*Utracki, 1989*). Les tracés des viscosités, à vitesse ou fréquence constante, en fonction de la composition des mélanges, rendent possible ce classement. Utracki a souligné que cette méthode de classement devait être basée sur les mesures des viscosités à cisaillement nul ou des viscosités à contrainte constante (*Utracki, 1983*). Quoi qu'il en soit, lorsqu'aucun de ces paramètres n'est disponible, d'autres données rhéologiques fonction de la composition des mélanges peuvent être également utilisées comme par exemple la viscosité dynamique ou la viscosité continue. Les quatre types de systèmes pouvant être rencontrés sont les suivants :

- Les mélanges dont la viscosité suit une loi d'additivité logarithmique ( $\log \eta_i = \phi_i \log \eta_i$  où  $\eta$  est la viscosité et  $\phi$  est la fraction volumique du mélange)
- Les mélanges dont la viscosité est supérieure à la loi d'additivité logarithmique, appelés les mélanges à déviation positive (MDP)
- Ceux où la tendance inverse est observée : les mélanges à déviation négative (MDN)
- Et la catégorie restante, où les deux phénomènes peuvent être observées en fonction de la composition du mélange, et qui sont appelés les mélanges à déviation positive-négative (MDPN)

Généralement les mélanges qui ont des viscosités qui suivent la loi d'additivité logarithmique sont des systèmes miscibles (*Tayyab, 2007*). Les MDP correspondent à des mélanges homogènes miscibles ou des mélanges hétérogènes ayant de fortes interactions inter-domaines (conduisant à des systèmes compatibles ou complètement immiscibles). Les MDN sont reliés à des mélanges hétérogènes où les interactions sont faibles (qu'ils soient miscibles ou immiscibles). Enfin, les systèmes intermédiaires qui appartiennent au MDPN sont des mélanges hétérogènes pour lesquels il y a une transition de la nature même des interactions, en fonction de la composition des mélange (interactions faibles vers fortes, ou l'inverse). Deux cas sont rencontrés sous la dénomination MDPN (les mélanges à déviation positive-négative) ou MDNP (les mélanges à déviation négative- positive), voir Figure III.21). Enfin plus rarement, d'autres systèmes ont été décrits dans la littérature, dont le comportement plus complexes, ne correspond à aucune des familles décrites ci-dessus.



**Figure III.21 : Représentation des principaux systèmes de mélanges pouvant être rencontrés, avec (1) MDP; (2) MDN; (3) loi d'additivité logarithmique; (4) MDPN; (5) MDNP (Utracki,1991)**

La Figure III.22 représente les modules de conservation en fonction du module de perte du PLA-U, du PBS et de leurs mélanges à 170 °C.

Pour les mélanges PLA-U/PBS m/m 80/20, 60/40 et 50/50, le module de conservation en cisaillement  $G'$  présente un épaulement caractéristique d'un comportement rhéo-fluidifiant pour les régions de forte fréquence de cisaillement, montrant l'existence de temps de relaxation relativement longs. Dans le cas des mélanges, ces mécanismes de relaxation sont généralement attribués aux phénomènes de recouvrement des nodules de polymères déformés suite à l'application de forces hydrodynamiques. En d'autres termes, il s'agit d'un phénomène qui ne peut être observé pour les homopolymères, et qui est relié à la relaxation de nodules vers une forme sphérique d'origine, suite à un cisaillement de faible fréquence. L'intensité du phénomène est typiquement à la fois proportionnelle à la taille et au nombre des nodules de polymères dispersés (Tucker, 2002). Plus les nodules sont petits et nombreux, plus le phénomène, relié aux surfaces spécifiques, est intense. Cependant, bien que le suivi de  $G'$  soit sensible à la morphologie, cette grandeur n'est pas corrélable aux observations microscopiques et n'est donc pas utilisée pour caractériser le degré de dispersion d'un mélange de polymère (Yokohara, 2008). Par ailleurs, la présence de nodules dans une matrice n'a que peu d'influence sur le module de perte en cisaillement  $G''$ .

La Figure III.23 montre le suivi des viscosités dynamiques complexes pour les mélanges PLA-U/PBS à 170 °C. Le PLA, le PBS ainsi que les mélanges PLA-U/PBS 40/60, 30/70 et 20/80 suivent un comportement Newtonien sur la gamme de fréquence testée, alors que les mélanges PLA-U/PBS 80/20, 60/40 et 50/50 présentent une forte baisse de viscosité

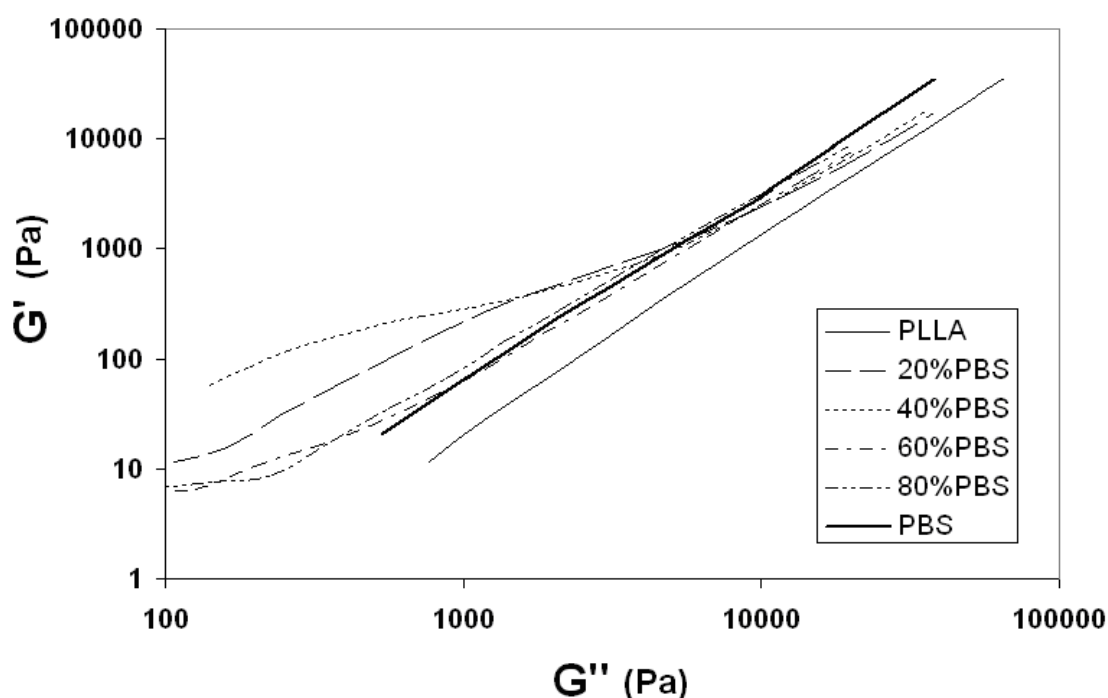
complexe aux faibles fréquences de cisaillement. Pour toutes les fréquences, la viscosité complexe du PLA est supérieure à celle du PBS et des mélanges.

La Figure III.24 représente la viscosité complexe du PLA, du PBS et de leurs mélanges à 170 °C et pour une fréquence de 0,05 rad/s. Dans ces conditions, la viscosité complexe des mélanges suit approximativement un modèle PNDB. Les mélanges PLA-U/PBS m/m 80/20, 60/40 et 50/50 ont des viscosités complexes supérieures à la loi d'additivité logarithmique alors que au-delà de 50 % en masse de PBS, les viscosités sont inférieures à cette loi. De plus, pour les mélanges contenant de fortes proportions de PBS, la viscosité complexe respecte la loi d'additivité logarithmique, suggérant que les mélanges PLA-U/PBS m/m 20/80 et 10/90 sont miscibles à l'état fondu. Ainsi ces résultats montrent que le PLA et le PBS sont immiscibles à l'état fondu pour la plupart des compositions des mélanges sauf pour les compositions contenant de fortes fraction de PBS qui permet de conclure à une miscibilité des deux composants.

La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement à 170 °C pour les différentes compositions des mélanges est présentée dans la Figure III.25. Les polymères purs ainsi que les mélanges PLA-U/PBS m/m 20/80 et 10/90 présentent un plateau aux faibles vitesses de cisaillement, tendant vers des valeurs limites correspondant aux viscosités à cisaillement nul. Pour tous les mélanges, la viscosité en cisaillement décroît en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Ces phénomènes sont particulièrement intenses pour les mélanges PLA-U/PBS m/m 80/20, 60/40, 50/50 et 40/60. Des comportements similaires ont déjà été observés pour des mélanges de polyesters aliphatiques à base de P $\epsilon$ CL (*Kister, 1998*), PBS et PLA (*Bhatia, 2007*). La Figure III.25 représente également les valeurs des viscosités en cisaillement continu à 170 °C pour tous les mélanges, pour une vitesse constante de 0,05 s<sup>-1</sup>. L'évolution semble suivre un modèle PNDB, tout comme pour la viscosité complexe, même si les points expérimentaux sont légèrement différents de la courbe théorique donnée en Figure III.21 - courbe 1 (*Utracki, 1983*). De même, pour les mélanges contenant un fort taux de PBS, on peut conclure à une miscibilité à l'état fondu car les points semblent parfaitement alignés avec la loi d'additivité logarithmique. Ainsi il semble que les mélanges PLA-U/PBS m/m 20/80 et 10/90, uniquement, soient miscibles à l'état fondu et que le système PLA-U/PBS possède un comportement complexe.

En conclusion sur cette partie, on peut dire que les résultats de rhéologie à l'état fondu corroborent partiellement ceux de caractérisation thermo-mécanique réalisés au voisinage de la  $T_{\alpha}$ . En effet, d'une part les variations de  $T_{\alpha}$  mesurées par des caractérisations thermomécaniques, autour des  $T_{\alpha}$ , indiquent que les mélanges PLA-U/PBS sont susceptibles

de subir une dissolution mutuelle de PLA et de PBS dispersés dans les phases riches. D'autre part, les caractérisations à l'état fondu soulignent que ces mélanges sont susceptibles d'être miscibles à l'état fondu. Pourtant, ces résultats ne sont pas complètement en accord. En effet, à l'état fondu, seul les mélanges ayant une forte fraction de PBS semblent être miscibles aux fréquences de sollicitation testées. De plus, les mélanges ayant des compositions intermédiaires présentent de fortes variations dans la nature des interactions interphases mises en jeu. Les résultats montrent donc que les mélanges présentant les plus grandes interactions interphases sont les mélanges PLA-U/PBS contenant des fractions intermédiaires allant de 40 à 60 % en masse de PBS. De plus, nos résultats ne sont pas en accord avec ceux de Bhatia et al. pour qui les mélanges PLA-U/PBS suivent un modèle MDP et ont mis en évidence que les mélanges contenant de faibles quantités de PBS (fractions massiques inférieures à 20 % en masse) étaient miscibles (*Bhatia, 2007*). Dans l'étude de Bathia et al., les mélanges ont également été réalisés par extrusion et sur des matériaux de masses molaires comparables. Ces disparités peuvent être attribuées à la complexité du système PLA/PBS ainsi qu'à sa morphologie multiphasique (*Wuk Park, 2002*), mais aussi aux faibles fréquences de sollicitation testées ici. Une étude complémentaire est nécessaire. Par exemple, l'utilisation de la rhéologie capillaire, permettrait d'accéder à des fréquences de sollicitation plus élevées, et donc plus proches de celles observées en extrusion et en injection.



**Figure III.22 : Module de conservation en fonction du module de perte à l'état fondu à 170 °C pour les mélanges PLA-U/PBS**

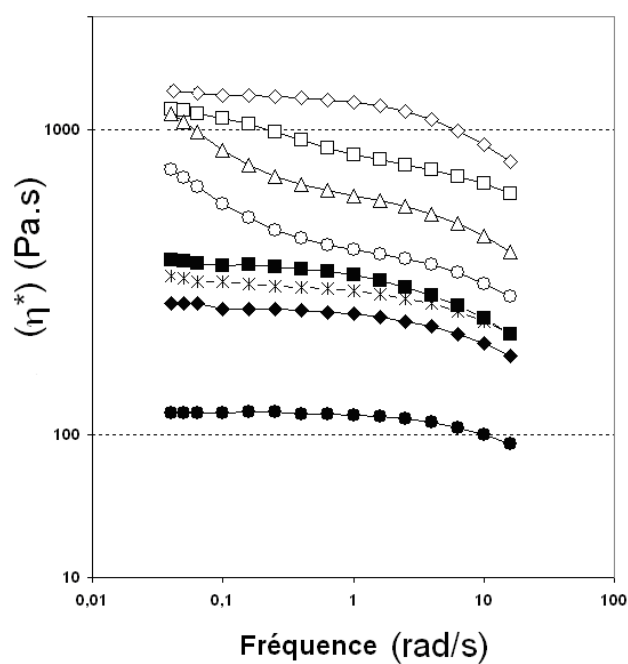


Figure III.23 : Viscosité complexe à 170°C, (◇) PLA; (□) 80/20; (Δ) 60/40; (○) 50/50; (×) 40/60; (◆) 30/70; (■) 20/80; (●) PBS

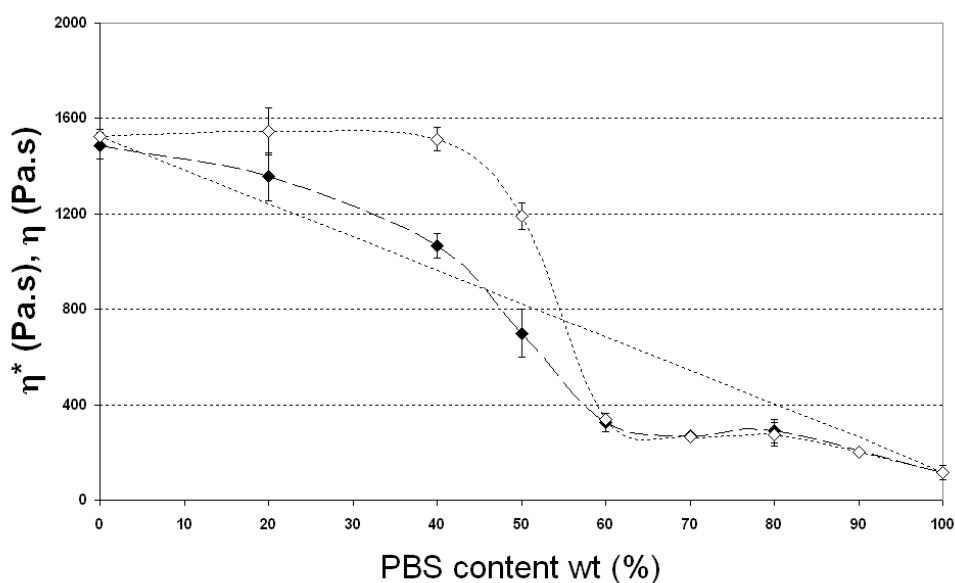
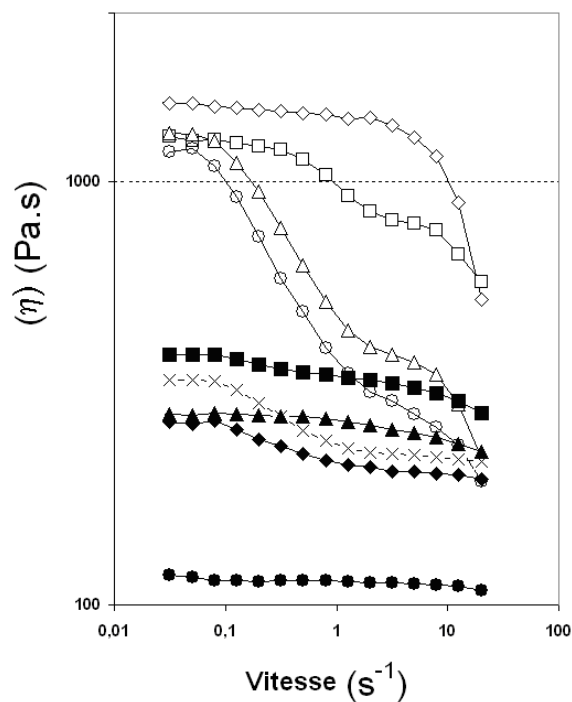


Figure III.24 : Viscosité en fonction du taux de PBS dans les mélanges PLA-U/PBS à 170°C, (◆) viscosité complexe pour un cisaillement de 0,05 rad/s; (◇) viscosité en cisaillement continu pour une fréquence de 0,05 s<sup>-1</sup>; (....) loi d'additivité logarithmique





**Figure III.25 : Viscosité continue en fonction de la vitesse de cisaillement à 170°C pour les mélanges PLA\_U/PBS : (◇) PLA; (□) 80/20; (Δ) 60/40; (○) 50/50; (×) 40/60; (◆) 30/70; (■) 20/80; (▲) 10/90; (●) PBS**

## II.2.6. Etude des réactions de transestérification par IRTF et RMN, pour les mélanges PLA-U /PBS

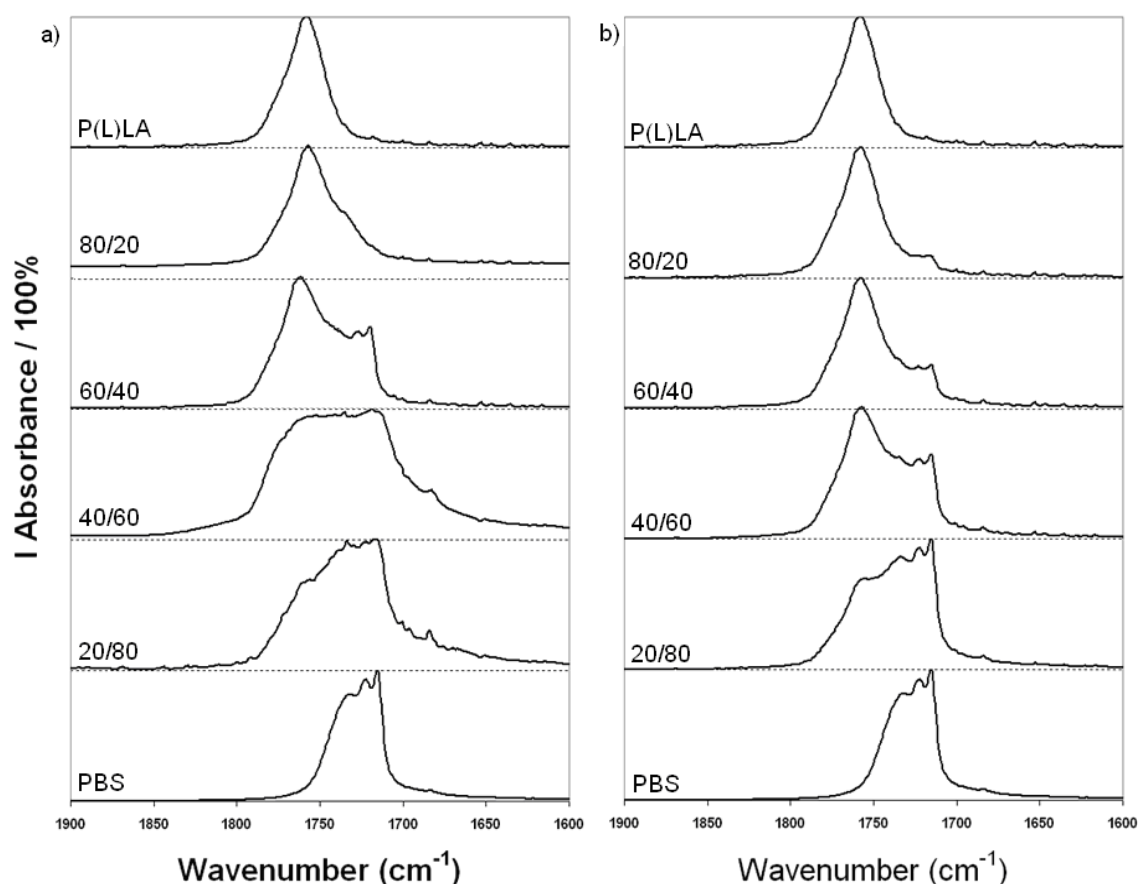
### II.2.6.1. Analyse par IRTF

Les spectres IRTF des mélanges PLA permettent d'identifier  $\nu(\text{C=O})$  PLA et PBS à respectivement 1748 et 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Des études antérieures réalisées sur des mélanges PBS/PεCL et PLA/PεCL, ont observé de nettes variations de fréquences des pics carbonyles attribuées aux réactions de trans-estérification inter-chaîne entre les deux polymères (*Kister, 1998; John, 2002*) ainsi que des variations d'intensité reliées au greffage radicalaire en présence de peroxydes (*Semba, 2006*). Le PLA et le PBS purs donnent deux pics distincts au niveau des carbonyles (Figure III.32). Pour évaluer la possibilité d'une trans-estérification, les pics des groupements carbonyles normalisés sont comparés à ceux simulés à partir des pics normalisés des homopolymères, en les pondérant en fonction de la composition des mélanges selon l'Equation III.4 :

$$A_{\text{mélange}}^{\text{modélise}} = \chi_{P(L)LA} A_{P(L)LA}^{\text{expérimental}} + \chi_{PBS} A_{PBS}^{\text{expérimental}} \quad (\text{Eq.III.4})$$

Avec :  $A_{mélange}^{modélise}$  l'intensité modélisée du groupement carbonyle,  $A_{P(L)LA}^{expérimental}$ ,  $A_{PBS}^{expérimental}$  l'intensité normalisée du groupement carbonyle du PLA et du PBS,  $\chi_{P(L)LA}$  et  $\chi_{PBS}$  les fractions molaires des deux constituants.

Les pics modélisés pour les groupements carbonyles sont légèrement plus larges que ceux des homopolymères mais très proches de ceux obtenus expérimentalement. Ce résultat indique qu'aucune trans-estérification ne se produit de façon significative entre les deux composants. Cependant, dans le cas des mélanges PLA-U/PBS 60/40 et 40/60, la contribution du PBS dans le pic carbonyle expérimental semble légèrement plus importante que celle obtenue par modélisation. En conclusion, les spectres expérimentaux ne montrent aucun déplacement de pic ou variation significative de leur intensité qui pourrait être reliés à des réactions spécifiques entre le PLA et le PBS.



**Figure III.26 : Bandes d'absorption des groupements carbonyle pour le PLA-U , le PBS, et leurs mélanges a) spectres expérimentaux ; b) spectres modélisés**

### II.2.6.2. Analyse par RMN

L'estimation de réactions d'échange pouvant se produire à l'état fondu a été évaluée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (résultats non présentés). Les réactions d'inter-change sont rapides à l'état fondu (*McAlea, 1986, Kugler, 1987, MacDonald, 1991*). Par exemple, elles ont été observées dans le cas de mélanges de polyesters aromatiques en l'absence de tout catalyseur (*Droscher, 1981, Droscher, 1982*). Ces travaux concluent que les réactions d'inter-change pouvaient être catalysées par les groupements carboxyliques terminaux. De plus, des études récentes menées sur des mélanges à l'état fondu PBS/PeCL ont montré l'apparition de nouveaux pics par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (*John, 2002*). Dans notre cas, aucun nouveau pic n'a été observé, suggérant qu'aucune réaction de trans-estérification inter chaînes ne se produit de façon significative entre nos composés. Ce résultat peut a priori être attribué aux courts temps de séjour dans nos conditions de mise en forme.

### II.2.7. Etude de l'effet des conditions de mélange sur les mélanges PLA-NW/PeCL

Afin de tenter d'améliorer la résilience des mélanges PLA-NW/PeCL, plusieurs paramètres d'extrusion sont évalués : le profil de vis, les températures et la vitesse de rotation des vis. Bien que les conditions utilisées dans le début de cette étude ont pour avantage de limiter la dégradation des polyesters (faible température, faible temps de séjour, faible cisaillement) ainsi que d'obtenir de bons degrés de mélange sans mettre en jeu des énergies trop importantes, des conditions plus sévères devraient permettre de mieux mélanger des composés aux viscosités très différentes. Seuls les mélanges PLA-NW/PeCL m/m 80/20 sont testés sur l'ensemble de ces conditions.

Pour ce faire, deux profils de vis sont testés sur une extrudeuse d'une longueur de 900 mm. Le deuxième profil étant plus cisailant que celui utilisé jusqu'ici puisque une zone de malaxage ayant un pas de 25 mm est rajoutée. Par ailleurs, une deuxième extrudeuse, d'une longueur de 1200 mm est également testée. Pour les deux conditions de mélange, plusieurs températures sont testées 170, 200 et 240 °C.

Le Tableau III.7 résume les variations des principales propriétés mécaniques en fonction de la variation des conditions de mélange et montre l'absence d'effets significatifs issus de l'étape de mélange. La résilience, pourtant très sensible à la dégradation des polymères, ne semble pas fonction non plus des temps de séjour, de la vitesse de cisaillement ainsi que des températures d'extrusion, contrairement à ce qui était attendu. On peut supposer

que l'étape d'injection puisse niveler les effets de dispersions éventuellement atteints lors de l'étape d'extrusion, et que, dans une grande mesure, la résilience de ces matériaux puisse être fixée par l'étape de mise en forme. Une étude de mise en forme par compression à froid aurait été souhaitable, afin d'espérer pouvoir conserver les éventuelles améliorations de morphologie. Aucune étude détaillée n'a cependant été réalisée sur l'étape d'injection, afin de faire varier significativement la résilience des matériaux finaux.

**Tableau III.9: Etude de l'effet des principaux paramètres de mélange sur les propriétés mécaniques du mélange PLA-NW/PεCL m/m 80/20**

Profil de vis	Température (°C)	Vitesse de rotation	Module de Young (MPa)		Contrainte au seuil (MPa)		Elongation à la rupture (%)		Résilience (kJ/m <sup>2</sup> )	
900mm-1	170	250	<b>2820</b>	+/- 15	<b>54</b>	+/- 5,1	<b>7,3</b>	+/- 1,1	<b>19,3</b>	+/- 3,1
900mm-1	200	250	<b>2915</b>	+/- 31	<b>58</b>	+/- 3,9	<b>6,2</b>	+/- 1	<b>18,4</b>	+/- 2,1
900mm-1	240	250	<b>2832</b>	+/- 25	<b>56</b>	+/- 2,2	<b>5,5</b>	+/- 0,2	<b>19,8</b>	+/- 4,2
900mm-2	170	250	<b>2816</b>	+/- 18	<b>55</b>	+/- 3,5	<b>7,6</b>	+/- 3,1	<b>20,9</b>	+/- 5,1
900mm-2	200	250	<b>2825</b>	+/- 57	<b>62</b>	+/- 8,8	<b>6,7</b>	+/- 3,2	<b>22,7</b>	+/- 3,2
900mm-2	240	250	<b>2823</b>	+/- 62	<b>51</b>	+/- 3,2	<b>6,5</b>	+/- 3,1	<b>18,8</b>	+/- 8,1
900mm-2	240	280	<b>2813</b>	+/- 86	<b>58</b>	+/- 3,8	<b>6,3</b>	+/- 2,2	<b>19,7</b>	+/- 9,2
900mm-2	240	300	<b>2840</b>	+/- 75	<b>61</b>	+/- 4,8	<b>7,2</b>	+/- 3,2	<b>21,5</b>	+/- 4,2
900mm-2	240	320	<b>2910</b>	+/- 39	<b>56</b>	+/- 5,9	<b>5,3</b>	+/- 2,1	<b>22</b>	+/- 6,1
1200mm	170	250	<b>2908</b>	+/- 10	<b>55</b>	+/- 3,1	<b>8,4</b>	+/- 3,1	<b>19,3</b>	+/- 8,1
1200mm	200	250	<b>2816</b>	+/- 15	<b>58</b>	+/- 1,1	<b>5,5</b>	+/- 1,1	<b>20,5</b>	+/- 8,1
1200mm	240	250	<b>2856</b>	+/- 49	<b>55</b>	+/- 1,2	<b>6,7</b>	+/- 2,5	<b>22,3</b>	+/- 9,5

## II.2.8. Conclusion

Dans cette partie, les mélanges PLA-U/PBS et PLA-NW/PεCL ont été étudiés avec pour objectif l'obtention de résiliences élevées. L'évolution des modules d'Young en fonction du taux de mélange a été étudiée à l'aide de modèles mécaniques simples, en prenant en compte les cristallinités des composants du mélange PLA-U/PBS. La variation des températures de fusion a indiqué une interaction thermodynamique entre le PLA, le PBS et la PεCL, en phase cristalline, alors que les observations microscopiques ont indiqué une morphologie caractéristique des mélanges immiscibles.

Les caractérisations par DSC et diffraction des rayons X n'ont pas démontré l'existence d'interactions particulières en phase cristalline mais ont suggéré que le PBS et la PεCL à l'état fondu puissent accélérer la cristallisation du PLA.

Les caractérisations thermomécaniques autour de la  $T_v$  ont montré que tous les mélanges présentent deux  $T_\alpha$  à des positions proches de celles des composants purs, indiquant une immiscibilité en phase amorphe. Quoiqu'il en soit, les déplacements des  $T_\alpha$  en fonction des fractions des mélanges ont suggéré une compatibilité partielle mutuelle pour tous ces composants. Ce phénomène a été maximal pour le PLA-U dans les mélanges contenant peu de PBS. Le calcul des coefficients de solubilité des trois composants utilisés indique que l'origine de ces interactions en phase amorphe puisse être de nature thermodynamique puisque, même si les trois coefficients de solubilité sont voisins, ceux du PLA et du PBS sont les plus proches.

Les résultats de caractérisations rhéologiques ont suggéré une certaine miscibilité à l'état fondu entre le PLA-U et le PBS, qui pourrait expliquer également les résultats observés en phase amorphe.

Finalement les réactions d'échange ont été évaluées à l'aide des spectroscopies infrarouge et RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et ont indiqué l'absence de réactions de trans-estérification.

Certains mélanges présentent un intérêt tout particulier pour la suite de cette étude, en particulier le mélange PLA-U/PBS m/m 40/60 et le mélange PLA-NW/PεCL w :w 80/20 dont les résiliences et les modules d'Young ont des ratios très intéressants. Quoiqu'il en soit des tests de compatibilisation réactive sont réalisés dans les paragraphes suivants afin d'améliorer les propriétés mécaniques initiales, mais aussi la tenue au vieillissement de ces mélanges.

### **III. Etude et amélioration de la tenue au choc de mélanges réactifs à base de PLA**

La réalisation de mélanges réactifs a pour objectif d'améliorer la compatibilité entre les composants afin d'augmenter leurs propriétés mécaniques, en particulier leur résilience, avec pour contrainte principale, dans le cas des polymères biodégradables, la conservation de leur biodégradabilité. De plus, il a été montré qu'une mauvaise compatibilité peut engendrer une faible tenue à l'eau dans le cas de mélanges de polyesters (*Tsuji, 1997*). Dans le but de compatibiliser un mélange PLA/PεCL, deux approches sont testées, d'une part l'additivation d'agents de polycondensation, et d'autre part, la réticulation sous rayons gamma de monomères photo-réculants. Dans les deux cas, les réactions recherchées aux interfaces, susceptibles d'abaisser la résilience des matériaux, peuvent être accompagnées de réactions de réticulation ou de branchement.

#### **III.1. Mélanges PLA/PεCL en présence d'agents de polycondensation**

Les mélanges PLA-NW/PεCL sont additivés de différents polymères fonctionnels ainsi qu'à un master-batch. Ces polymères fonctionnels peuvent être caractérisés par leurs groupements réactifs. Dans le cas du SMAG, du LTD et du MM-SMAG, il s'agit de fonctions époxy, alors que pour le PMAH, il s'agit de groupements anhydride maléique. Afin de compatibiliser le mélange, l'objectif de ces manipulations est de parvenir à faire réagir les bouts de chaîne des deux composants avec un même agent réactif. Les taux d'incorporation des agents réactifs sont inspirés de la littérature, ainsi que de tests préliminaires en malaxeur, où l'évolution du couple a été suivie à la fois pour du PLA et pour des mélanges PLA/PεCL. Les taux d'incorporation retenus sont de 1% pour le SMGA et le MM-SMAG (*Randall, 2009; Nangeroni, 2009; Pilla, 2009*), 1 et 3% pour le PMAH (*Bhardwaj, 2007*) et de 5% pour le LTD (*Brulé, 2007*).

##### **III.1.1. Propriétés mécaniques**

Les Figures III.27 et III.28 donnent les propriétés mécaniques des mélanges PLA-NW/PεCL m/m 80/20 en fonction du taux d'incorporation et de la nature des polymères fonctionnels additivés. Les résultats montrent que les valeurs moyennes des modules d'Young ne sont pas statistiquement différentes du mélange PLA/PεCL m/m 80/20 pour les mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-MM-SMGA-1 et 80/20-PMAH-1 (Figure III.27). De plus, les valeurs moyennes de la contrainte au seuil sont légèrement supérieures à celles du mélange PLA-

NW/PεCL m/m 80/20, pour les mélanges 80/20-SMGA-1 et 80/20-PMAH-1, suggérant que la phase PLA, majoritaire puisse être hautement branchée. En revanche, dans le cas des mélanges 80/20-PMAH-3 et 80/20-LTD-5, le module d'Young et la contrainte au seuil sont abaissés. Cela peut être issu d'une compatibilisation efficace entre les composants ou simplement de l'effet de l'incorporation de polymères de faible module d'Young en plus grandes quantités (PMAH et LTD). La comparaison des contraintes seuil des mélange 80/20-SMGA-1 et 80/20-MM-SMGA-1 montre que le deuxième mélange conduit à une dispersion des résultats importante probablement.

L'élongation à la rupture augmente faiblement avec l'incorporation de polymères fonctionnels. Des valeurs maximales, de l'ordre de 15% sont atteintes pour les mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-3 et 80/20-LTD-5, contre 10% pour le mélange vierge. La résilience des trois mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 est significativement supérieure à celle du mélange PLA-NW/PεCL m/m 80/20. Dans le cas du mélange 80/20-PMAH-3, les barres choc ne cassent pas et sont simplement tordues par les différents marteaux testés.

Ces résultats suggèrent donc que les mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 puissent être compatibilisés puisque leurs modules d'Young sont abaissés et leurs élongations à la rupture ainsi que leurs résiliences sont augmentées. Par ailleurs, les faibles variations des modules d'Young, ainsi que les variations des contraintes seuil et des élongations à la rupture indiquent que de forts taux de branchement puissent se produire au sein de la phase PLA.

En conclusion à ces caractérisations mécaniques, il faut noter que les mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 sont particulièrement intéressants pour notre étude principalement en ce qui concerne leur bonne ductilité, mais aussi pour la faible perte de module d'Young observée (de 5, 3 et 8 % respectivement).

Les mélanges 80/20-SMGA-1 et 80/20-PMAH-3 sont retenus pour être testés en vieillissement hygrothermique dans le chapitre 4. Cependant, pour que cette approche soit valable, ces mélanges devraient être caractérisés au niveau de leur biodégradabilité dans la mesure où ils incorporent des agents de branchement pouvant éventuellement entraîner des réticulations (*Quynh, 2007*). De plus, la toxicité à court terme en compost du SMGA et du PMAH n'est pas connue et devrait également être évaluée.

### III.1.2. Propriétés thermiques

Le Tableau III.8 donne les propriétés thermiques des différents mélanges. Deux pics de fusion sont observés pour l'ensemble des mélanges. Les résultats montrent que les



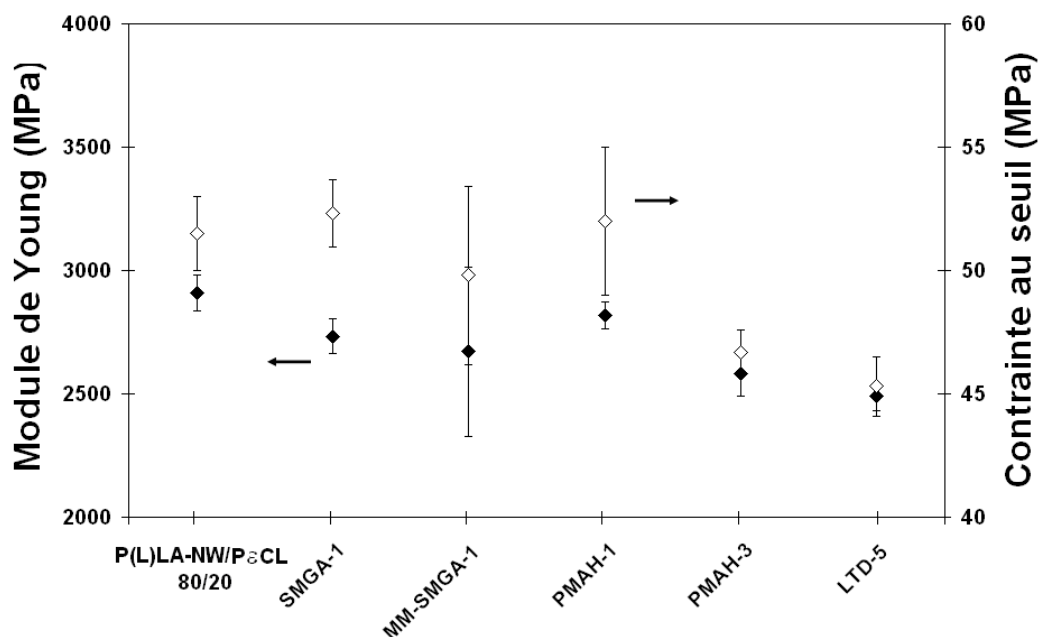
températures de fusion ne sont pas significativement modifiées. Les taux de cristallinités de la P $\epsilon$ CL sont peu modifiés sauf pour le mélange 80/20-MM-SMGA-1, pour lequel une chute de 18 °C est observée. Cette observation peut être reliée à une certaine réticulation de la phase P $\epsilon$ CL en présence des polymères fonctionnels.

Cependant, ces résultats ne corroborent pas tout à fait les conclusions des essais mécaniques qui peuvent être reliés à de forts taux de branchement en présence de SMAG et surtout de PMAH. L'utilisation du SMGA dans le PLA est à présent bien documentée, cependant les effets sur l'évolution de la cristallinité se contredisent selon les auteurs (*Mihai, 2010 ; Corre, 2010*).

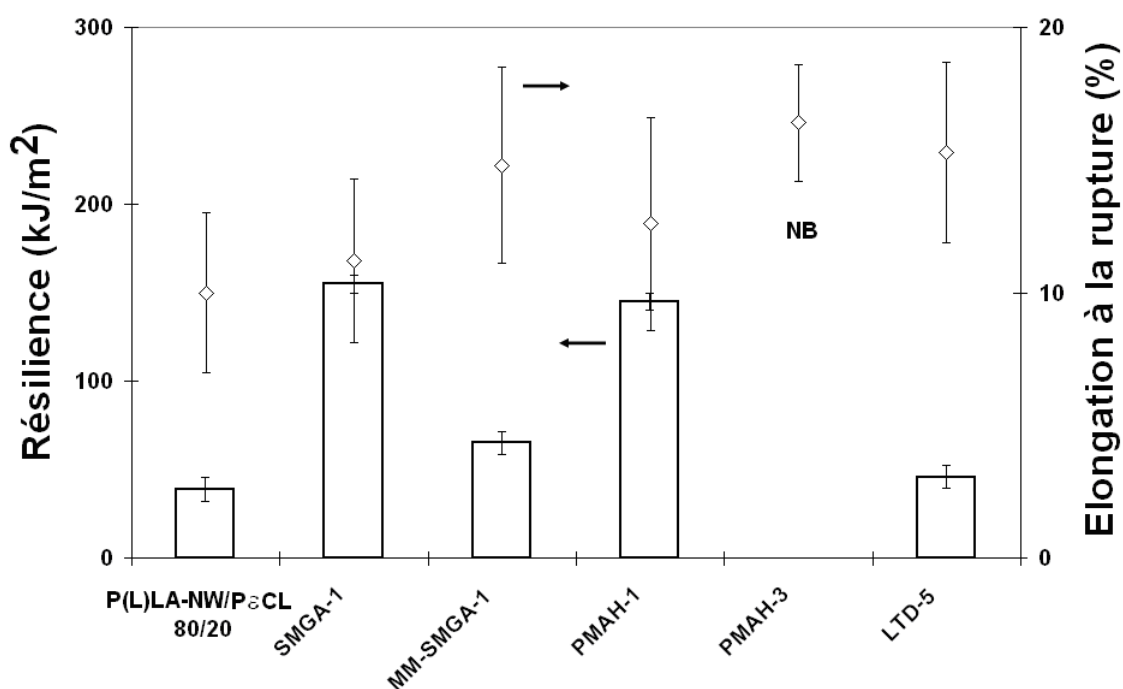
Des références plus anciennes, issues d'études sur le PET, ont montré que l'ajout de SMGA augmente le taux de cristallinité lorsque ce dernier est incorporé en faibles quantités (allongement de chaîne principalement, pour des taux massiques d'incorporation inférieurs à 1%) (*Randall, 2009; Nangeroni, 2009; Pilla, 2009*), alors que pour des taux d'incorporation légèrement plus importants, l'effet inverse est observé (branchements de chaînes, pour des taux massiques supérieurs à 1%) (*BASF, 2010 ; Villalobos, 2006*).

Concernant l'utilisation du PMAH dans le PLA, peu de références traitent ce sujet, et ces dernières n'observent pas d'évolution de la cristallinité (*Bhardwaj, 2007; Pilla, 2010*). Dans le cas du mélange 80/20 SMGA-1, la baisse significative de cristallinité de la P $\epsilon$ CL, pourrait cependant jouer un rôle dans l'augmentation de la résilience.

Il semble donc que les variations des propriétés mécaniques ne puissent être expliquées par un seul type de mécanisme, et que, de plus, ces mécanismes puissent être différents en fonction du polymère fonctionnel utilisé.



**Figure III.27 : Module d'Young (◆) et contrainte au seuil (◇) des mélanges PLA-NW/PCL m/m 80/20, en fonction du taux d'incorporation et de la nature des polymères fonctionnels additivés.**



**Figure III.28 : Elongation à la rupture en traction (◇) et résilience des mélanges PLA-NW/PCL m/m 80/20, en fonction du taux d'incorporation et de la nature des polymères fonctionnels additivés.**

**Tableau III.10 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-NW/PεCL**

Composition des mélanges PLA-NW/PεCL (m:m)	PεCL				PLA-NW			
	Tf (°C)		$\chi_c$ (%)		Tf (°C)		$\chi_c$ (%)	
80/20	62,1	+/- 0,2	43,2	+/- 1,2	153,7	+/- 1	14,9	+/- 2,8
80/20 SMGA-1	60,8	+/- 0,25	25,2	+/- 2,2	151,8	+/- 2,4	12,5	+/- 2,9
80/20 MM-SMGA-1	63,5	+/- 0,8	39,8	+/- 3,3	152,5	+/- 3,5	13,9	+/- 3,5
80/20 PMAH-1	61,1	+/- 0,9	41,2	+/- 1,9	154,5	+/- 4,2	15,2	+/- 3,9
80/20 PMAH-3	62,4	+/- 0,5	40,1	+/- 4,2	153,2	+/- 5,4	14,1	+/- 1,25
80/20 LTD-5	65,1	+/- 0,7	44,2	+/- 1,9	152,6	+/- 1,8	16,2	+/- 4,8

### III.1.3. Comportement thermomécaniques au voisinage de la température de transition vitreuse

Seuls les mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 sont caractérisés. Afin de pouvoir visualiser au mieux les effets des polymères fonctionnels sur chacun des constituants, les mélanges SMGA-1, PMAH-1 et PMAH-3 ont été caractérisés. Les valeurs des courbes de  $\log(E'')$  à proximité de la température de transition vitreuse de la PεCL sont multipliées par 5 de façon à rendre les variations plus visibles.

L'allure des courbes de  $\log(E'')$  reste inchangée à proximité de  $T_v(\text{PLA})$ . Aucune baisse de  $T_\alpha(\text{PLA-NW})$  n'est observée. Seul le mélange 80/20 non compatibilisé présente une  $T_\alpha$  légèrement plus faible (61 °C) comparé à tous les autres systèmes (62,5 °C).

La courbe  $\log(E'')$  à proximité de  $T_v(\text{PεCL})$  est de faible intensité, ce qui peut être relié à la forte cristallinité de la PεCL, ainsi qu'à la faible fraction de PεCL dans les mélanges. De plus,  $T_\alpha(\text{PεCL})$  semble évoluer très significativement en fonction du type de polymère fonctionnel utilisé. Pour le mélanges 80/20-SMGA-1, la variation de  $\log(E'')$  au niveau de  $T_\alpha$  est très comparable à celle du mélange vierge. Or si ce mélange était complètement miscible, la variation de  $T_\alpha(\text{PεCL})$  théorique, calculée à l'aide de l'équation de Fox, serait supérieure à

70 °C. Ainsi, ces résultats suggèrent la co-existence de deux phénomènes, d'une part la compatibilisation des composants et d'autre part la réticulation de la P $\epsilon$ CL.

Le mélange 80/20-PMAH-1 présente une courbe  $\log(E'')$  différente de celle du mélange vierge, le pic relatif à la transition principale de la phase P $\epsilon$ CL étant en effet bien plus large que celui du mélange vierge. La  $T_{\alpha}$ (P $\epsilon$ CL) du mélange 80/20-PMAH-1 est identique à celle du mélange vierge, indiquant l'absence de compatibilisation ou de branchement. Ces résultats mis en parallèle indiquent qu'une seule phase est modifiée.

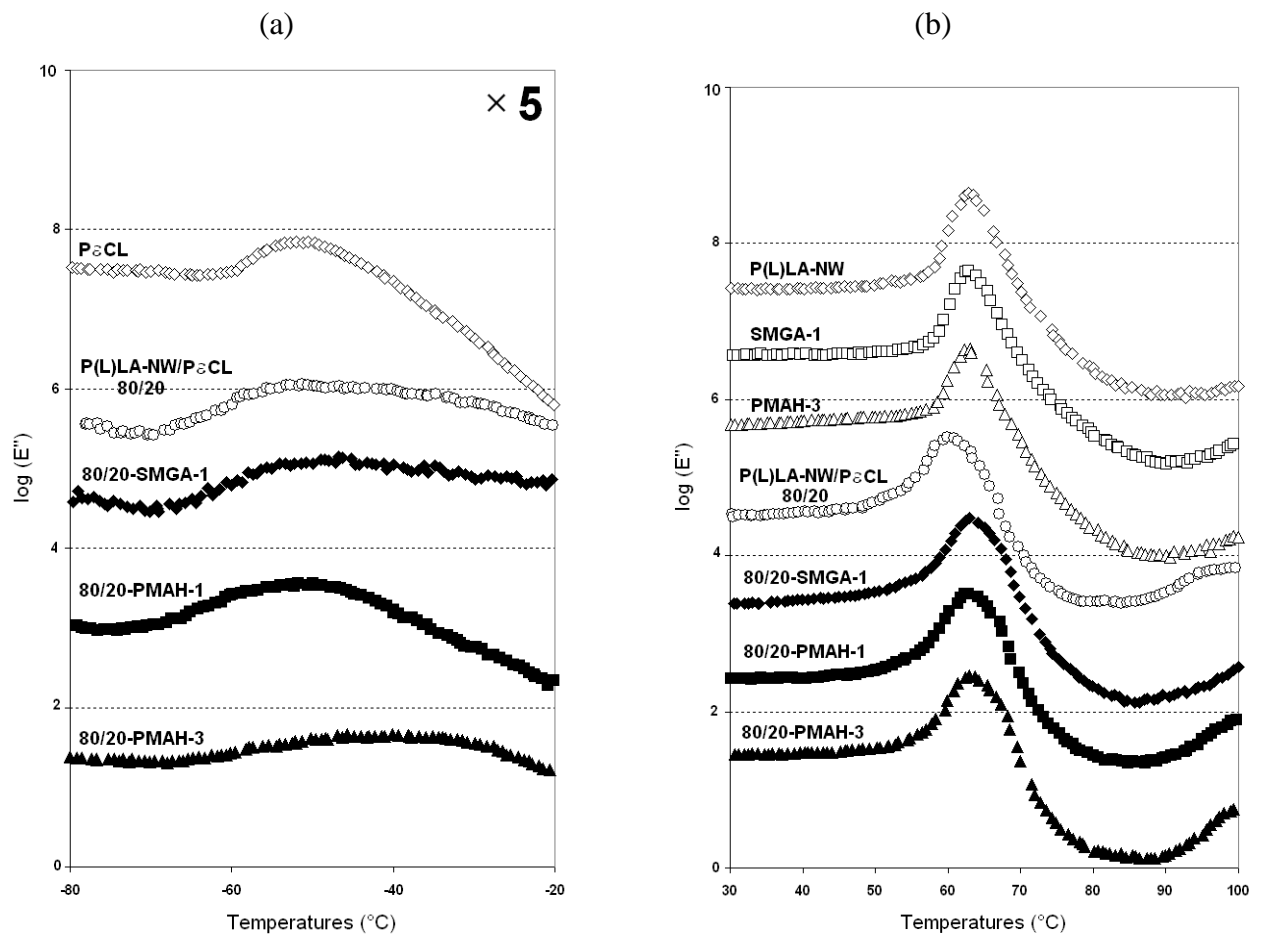
Le mélange 80/20-PMAH-3, présente une courbe  $\log(E'')$  assez similaire à celle du mélange vierge mais l'extrémum est significativement déplacé vers les plus hautes températures (-41 °C contre - 54 °C pour  $T_{\alpha}$ (P $\epsilon$ CL) du mélange vierge) suggérant un effet compatibilisant. Cependant, le fait que la  $T_{\alpha}$ (PLA-NW ne soit pas abaissée montre qu'il peut s'agir plutôt de branchement de la phase P $\epsilon$ CL que d'une compatibilisation des deux phases. Par ailleurs, dans l'hypothèse où la phase PLA-NW serait dissoute dans les phases riches en P $\epsilon$ CL, à l'aide du PMAH, la fraction dissoute serait alors de 15% contre environ 1% dans le cas du mélange vierge. L'intensité maximale de  $\log(E'')$  relatif à  $T_{\alpha}$ (P $\epsilon$ CL) est légèrement plus faible que celle du mélange vierge, ce qui ne peut être relié à une variation de cristallinité de la phase P $\epsilon$ CL, cette dernière étant plus faible. L'éventuelle obtention de forts taux de branchement de la phase P $\epsilon$ CL pourrait expliquer ce résultat également.

Ainsi les résultats de caractérisation thermomécanique, à proximité des températures de transition vitreuse, des mélanges réactifs ne mettent en évidence aucune réaction de compatibilisation entre le PLA et la P $\epsilon$ CL en phase amorphe. Cependant, l'évolution de l'allure des courbes de  $\log(E'')$  pour la phase P $\epsilon$ CL indique que les branchements soient principalement situées dans la phase P $\epsilon$ CL pouvant éventuellement être accompagnés de réactions aux interfaces entre le PLA-NW et la P $\epsilon$ CL, en particulier pour le mélange 80/20-PMAH-3. Les caractérisations en CES n'ont pas permis de conclure sur ces hypothèses puisque il n'a pas été possible d'extraire de façon sélective la phase P $\epsilon$ CL de la phase PLA et les pics d'élution des deux composés sont superposés, de plus dans le cas du SMGA, les filtres se bouchent indiquant la présence de réticulations.

Le fait que la phase P $\epsilon$ CL semble plus sensible à l'adjonction de polymères fonctionnels que le PLA, peut avoir plusieurs origines, l'une physique et l'autre chimique. D'une part, il est possible d'imaginer que lors de la réalisation des mélanges en extrusion, une grande partie des polymères fonctionnels puissent migrer préférentiellement dans la phase P $\epsilon$ CL, de plus faible viscosité. Par ailleurs, dans l'hypothèse où la P $\epsilon$ CL posséderait plus de groupements acides par macromolécules que le PLA, elle pourrait statistiquement réagir préférentiellement avec le groupement époxy du SMGA. De même si la P $\epsilon$ CL possédait plus

de groupements hydroxyles, elle serait susceptible de réagir préférentiellement avec le PMAH. Cependant, l'hypothèse concernant les réactions chimiques ne permet pas de rendre compte de l'amélioration de la résilience des mélanges puisque à la fois le SMGA et le PMAH ont une influence significative sur les propriétés mécaniques des mélanges. De plus, la caractérisation des groupements fonctionnels des bouts de chaînes n'a pas été réalisée.

Le fait que les résiliences des mélanges réactifs soient améliorées implique qu'il y ait pourtant des réactions de comptabilisation entre les deux phases ou une variation de leurs morphologies. Dans la suite, l'étude de l'effet des polymères réactifs sur la morphologie est présentée.

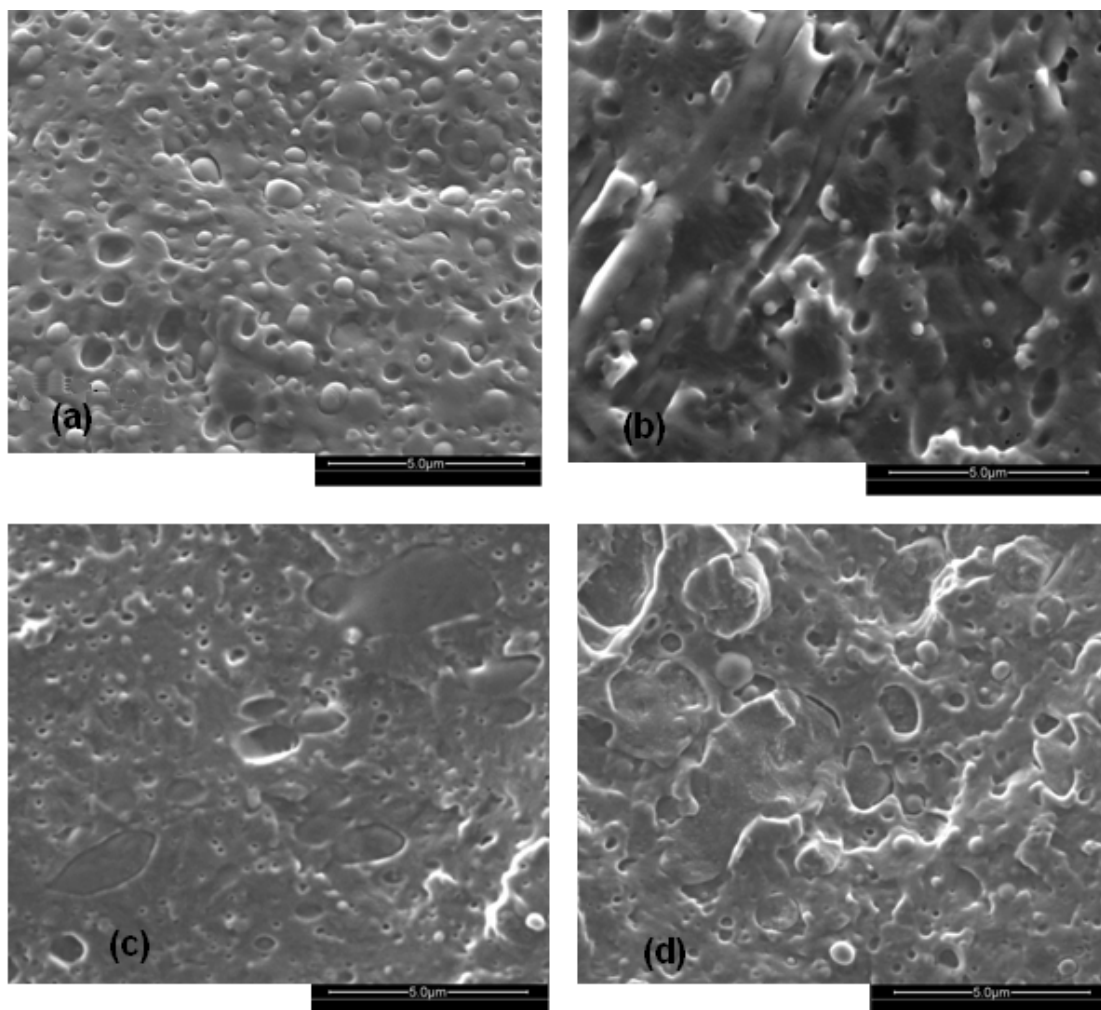


**Figure III.29 :  $\log(E'')$  dans le domaine de (a)  $T\alpha(\text{P}\square\text{CL})$  et (b)  $T\alpha(\text{PLA-NW})$  en fonction de la température pour les mélanges à base de polymères réactifs : (◇) PLA-NW (□) SMGA-1 (Δ) PMAH-3 (○) PLA-NW/P $\square$ CL m/m 80/20 (◆) 80/20-SMGA-1 (■) 80/20-PMAH-1 (▲) 80/20-PMAH-3**

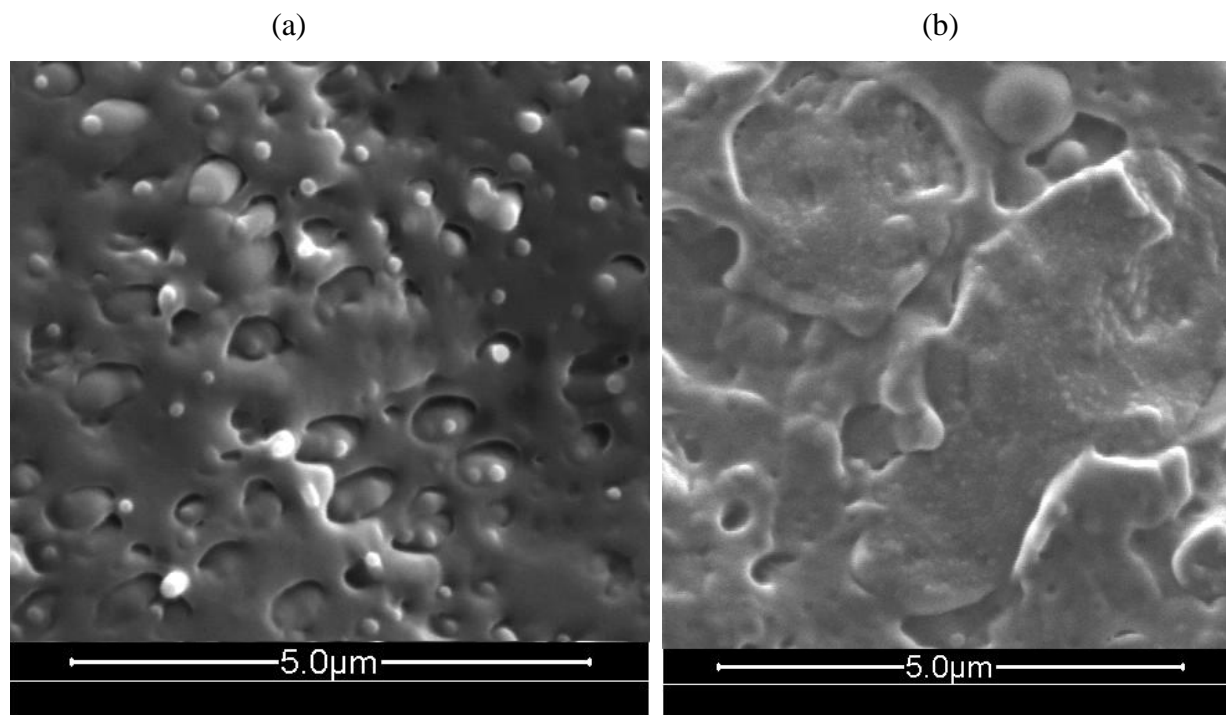
### III.1.4. Suivi de la morphologie

Les observations microscopiques par MEB-E des mélanges sont présentées dans la Figure III.30. Les clichés montrent des morphologies hétérogènes et significativement différentes de celles du mélange PLA-NW/PεCL m/m 80/20 vierge. En effet, le mélange 80/20-SMGA-1 présente une morphologie caractérisée par des nodules de petites tailles ainsi que par des structures allongées de plus grande taille. Les mélanges 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 présentent des nodules de PεCL bien moins uniformes que ceux du mélange vierge, allant 1 à 4 μm. De plus, la texture de la PεCL, est modifiée par rapport à celle du mélange vierge (Figure III.31). Ces clichés montrent une texture différente des nodules dispersés dans les mélanges 80/20-PMAH-3 pouvant correspondre soit à de la PεCL modifiée par branchement, soit à des domaines contenant de très petits nodules de PεCL au sein d'une matrice de PLA riche en PMAH. Pour des mélanges renforcés au choc, l'effet de la morphologie sur la résilience est caractérisé par la taille des nodules au sein de la phase continue. De façon générale, de gros nodules donnent des résiliences plus faibles que de petits nodules (*Wilbrink, 2001 ; Thio, 2002 ; Argon, 2003*), toutefois, ni la taille des particules ni la fraction volumique en élastomère ne peuvent caractériser à elles seules le renforcement au choc d'une matrice thermoplastique. Wu a proposé un critère morphologique efficace pour caractériser ce renforcement au choc (*Wu, 1985*), il s'agit de la **distance interparticulaire** qui correspond à l'épaisseur de matrice confinée entre deux particules voisines.

Cependant au regard de ces études, les observations microscopiques des mélanges PLA/PεCL ne permettent pas d'expliquer pleinement l'évolution de la résilience. En effet, l'amélioration de la résilience devrait être accompagnée d'une possible compatibilisation du PLA et de la PεCL, ainsi que, d'autre part, d'une augmentation de la dispersion des nodules de faible module d'Young. Bien que certains clichés des mélanges 80/20-SMGA-1 et 80/20-PMAH-3 montrent des interfaces plus diffuses que celles du mélange vierge (Figure III.31), suggérant une possible compatibilisation interfaciale, il semble que la majorité des interfaces restent franches, suggérant une très faible compatibilité entre les constituants. De plus, la variation des distances interparticulaires ne peut être interprétée en l'absence d'une étude plus complète sur les mélanges PLA/PεCL. Les résultats MEB-E ne permettent donc pas de conclure sur l'existence de réactions interfaciales. Cependant l'effet de la morphologie sur les propriétés mécaniques des mélanges est démontré. Afin de comprendre si l'obtention de ces morphologies est uniquement issue de variations du ratio de viscosité entre le PLA et la PεCL, ou de branchements au sein de la PεCL, les mélanges sont également caractérisés par rhéologie à l'état fondu.



**Figure III.30 : Clichés de MEB-E d'échantillons fracturés sous azote liquide PLA-NW/PCL m/m 80/20 (a), 80/20-SMGA-1 (b), 80/20-PMAH-1 (c) 80/20-PMAH-3 (d)**



**Figure III.31 : Agrandissements de clichés de MEB-E d'échantillons fractures sous azote liquide des mélanges PLA-NW/PCL m/m 80/20 (a) et 80/20-PMAH-3 (b)**

### III.1.5. Caractérisation rhéologique

Dans la Figure III.32, le mélange vierge PLA-NW/PeCL m/m 80/20 et les mélanges réactifs, présentent un comportement pseudo-plastique, avec un plateau Newtonien aux faibles fréquences de cisaillement, suivi d'un comportement rhéo-fluidifiant aux hautes fréquences. La Figure III.33 montre que la PeCL a un comportement quasi-Newtonien sur l'ensemble de la gamme de fréquence de cisaillement. Il apparaît également, sur la Figure III.32, que pour le mélange vierge et le mélange 80/20-PMAH-3, le module de conservation est supérieur au module de perte (comportement liquide) alors que pour le mélange 80/20-SMGA-1 le module de perte est supérieur au module de conservation sur l'ensemble de la gamme de fréquence testée (comportement solide). Par ailleurs, pour le mélange 80/20-SMGA-1 les courbes  $G'$  et  $G''$  sont très rapprochées par rapport à celles des autres mélanges, indiquant que la mobilité des chaînes est fortement réduite en fondu. Ces résultats indiquent donc bien que dans cette proportion, le SMGA se comporte comme un agent de branchement et non un agent allongeur de chaînes (*Villalobos, 2006*). Les Figures III.33.a et III.33-b décrivent respectivement les viscosités dynamiques et continues des mélanges réactifs à 170 °C. Les conclusions sont assez similaires selon que l'on se place en conditions dynamiques ou continues. De plus, l'allure des courbes obtenues dans les deux cas étant assez similaire à



celle du mélange vierge on peut faire l'hypothèse que les mélanges réactifs peuvent être mis en forme par injection dans les mêmes conditions que les composants purs. La Figure III.33.a montre que pour toutes les fréquences la viscosité complexe du mélange vierge est supérieure à celles des mélanges réactifs à base de PMAH. De plus, la viscosité complexe est abaissée en fonction du taux d'incorporation de PMAH indiquant un effet compatibilisant avec la P $\epsilon$ CL à l'état fondu. En outre, dans le cas du mélange 80/20-SMGA-1, la viscosité mesurée est très supérieure à celle du mélange vierge ainsi qu'à celle du PLA-NW pur. Ce résultat indique un fort taux de branchement dû à la présence de SMGA sur la phase PLA continue. La pente de la courbe indique également que ce mélange est très proche de son point de gel ce qui indique un fort taux de branchement.

L'explication de ces différences, d'un point de vue quantitatif, peut trouver son origine dans la mesure du nombre de liaisons formées pour chaque mélange. En l'absence de mesures expérimentales de ces taux, une estimation du nombre théorique de liaisons formées dans chacun des mélanges peut être effectuée. Pour cela, on utilise le nombre de groupements fonctionnels par additif réactif ainsi que de la masse molaire des polyesters. Cette estimation ne tient compte ni de l'encombrement stérique des groupements réactifs des additifs ni de leurs réactivités respectives avec les groupements fonctionnels terminaux des polyesters. Les agents de polycondensation peuvent réagir uniquement avec les bouts de chaînes, alors que les monomères photo-réticulants peuvent réagir sur toute la longueur de la chaîne des polyesters. Dans les deux cas, les agents de réticulation sont les réactifs limitants. Dans la mesure où les polylactides utilisés sont supposés avoir été synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle, on suppose qu'ils contiennent un groupement hydroxyle terminal par macromolécule ainsi qu'un groupement acide terminal par macromolécule. Ainsi, dans cette hypothèse, la probabilité de réaction des fonctions poly-anhydride maléique avec les alcools terminaux des polyesters, est statistiquement équivalente à celle des fonctions époxyde du SMGA avec les acides terminaux des polyesters.

Les masses molaires des unités répétitives des polymères constituant le mélange, notées  $M$ , sont utilisées à la place des masses molaires moyennes en nombre des constituants. De plus, on utilise également la fonctionnalité moyenne de ces unités répétitive, notée  $f$ . Pour le PMAH  $M = 347$  g/mol et  $f = 1$  et pour le TAIC  $M = 249$  g/mol et  $f = 3$ . La structure chimique du SMGA n'est pas exactement connue. Une approximation est donc effectuée afin d'estimer le nombre de fonctions réactives moyennes par macromolécules, on utilise la masse molaire de l'unité répétitive du polystyrène  $M = 104$  g/mol et  $f = 0,23 - 0,3$  (Villalobos, 2006). Le Tableau III.9 résume les résultats obtenus pour l'ensemble des additifs réactifs.

Les mélanges contenant 1 et 3 % TAIC peuvent théoriquement générer le plus grand nombre de liaisons chimiques. En outre, les mélanges à base d'agents de polycondensation sont quasiment tous équivalents, même si dans le cas du SMGA, une certaine indétermination persiste due à la méconnaissance de la structure chimique de ce polymère fonctionnel.

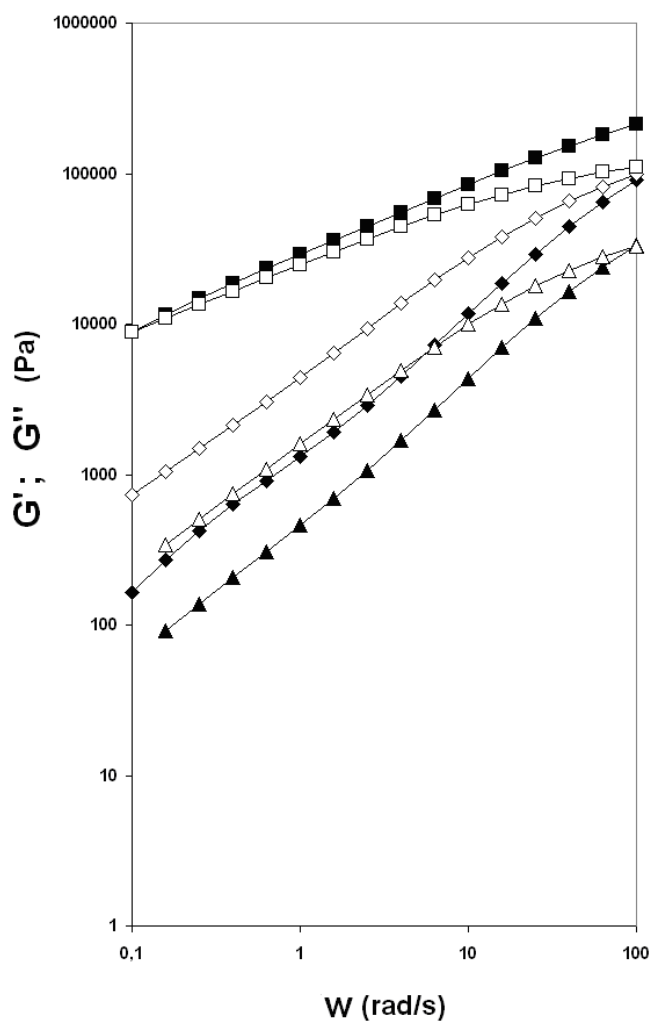
**Tableau III.11 : Estimation des nombres de liaisons chimiques pouvant théoriquement être formées pour chaque mélange**

	PMAH	PMAH	SMGA	TAIC	TAIC
<b><math>\omega</math> : fraction massique (%)</b>	1	3	1	1	3
<b>Nombre moyen de groupements réactifs par unité répétitive</b>	1	1	0,2 - 0,3	3	3
<b>Quantité d'additif pour 1 g (<math>10^{-5}</math> mol)</b>	2,9	8,7	9,6	4,0	1,2
<b>Nombre de groupements fonctionnels total pour 1 g (<math>10^{-5}</math> mol)</b>	2,9	8,7	2,2 - 2,9	12,1	36,2

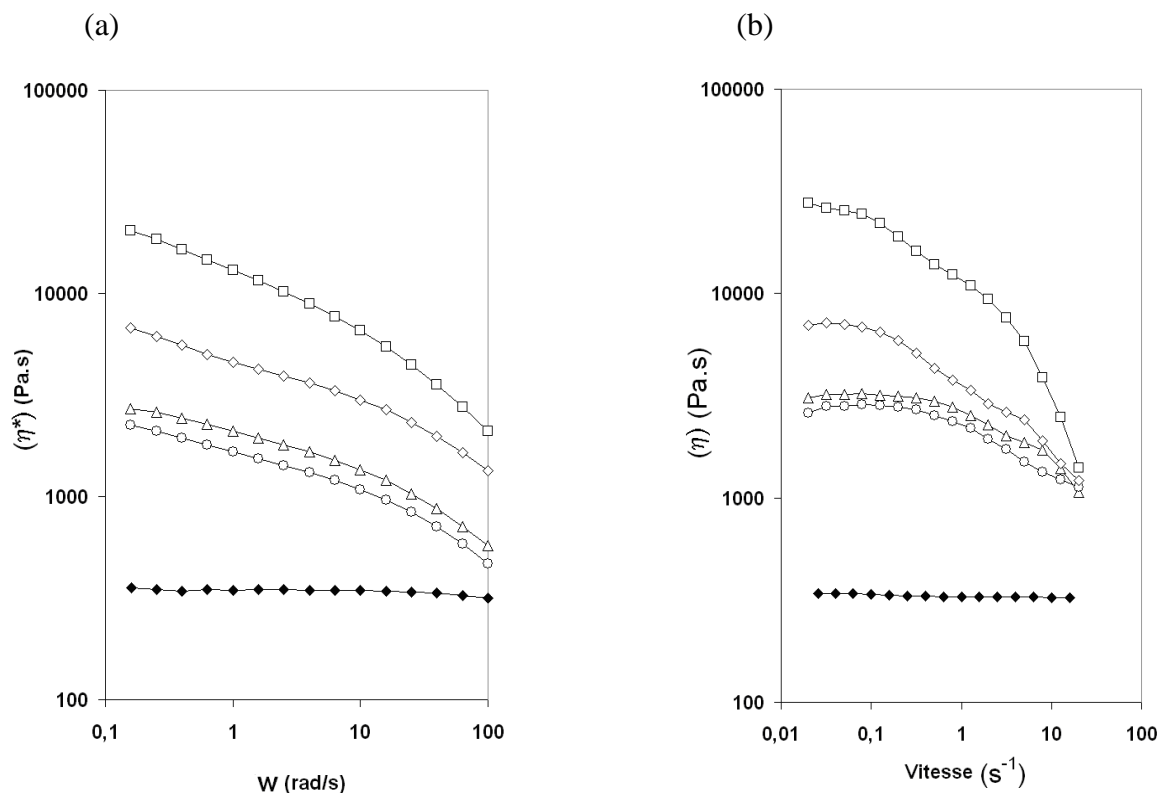
Cependant, en théorie, les mélanges à base de PMAH peuvent donner lieu à un nombre légèrement plus grand de branchements, que celui à base de SMGA. Ce résultat impliquerait que les mélanges à base de PMAH présentent des viscosités plus élevées que celle du mélange à base de SMGA, ce qui n'est pas le cas. Ainsi, la comparaison de ces résultats aux mesures rhéologiques, permet de mettre en avant que la réactivité des groupements fonctionnels des agents de polycondensation doit jouer un rôle prépondérant dans l'obtention de nouvelles liaisons chimiques.

En conclusion, concernant les mélanges à base de PMAH, les résultats indiquent une possible compatibilisation à l'état fondu du PLA-NW et de la P $\epsilon$ CL, comme montré par caractérisations thermomécaniques à proximité de  $T_v$ , ainsi qu'au niveau de l'évolution de la résilience. Pourtant l'existence de forts taux de branchements ne peut être mise en évidence. Les résultats montrent également que le mélange 80/20-SMGA-1 subit des réactions de branchement, qui sont supposées être principalement localisées en phase PLA. Cependant cette conclusion n'est pas en accord avec les résultats de caractérisations thermomécaniques à proximité de  $T_v$  puisque aucun branchement de la phase amorphe du PLA, pourtant majoritaire, n'est observée. Ainsi l'hypothèse selon laquelle le branchement de la phase P $\epsilon$ CL puisse jouer également un rôle dans les variations de propriétés est envisageable. En outre

l'augmentation de la résilience de ce mélange implique l'existence d'autres mécanismes, tels que des réactions aux interfaces que nous échouons à mettre en évidence.



**Figure III.32 : Module de conservation et module de perte en fonction de la fréquence de sollicitation à 170°C, PLA-NW/PCL m/m 80/20  $G'$ ( $\diamond$ ) et  $G''$ ( $\blacklozenge$ ), 80/20-SMGA-1  $G'$ ( $\square$ ) et  $G''$ ( $\blacksquare$ ); 80/20-PMAH-3  $G'$ ( $\triangle$ ) et  $G''$ ( $\blacktriangle$ )**



**Figure III.33 : Viscosité complexe (a) et viscosité continue (b) à 170°C, PLA-NW/PCL (◇); 80/20-SMGA-1 (□); 80/20-PMAH-1 (Δ) ; 80/20-PMAH-3 (○) ; PCL (◆)**

### III.1.6. Etude de l'effet des conditions de mélanges PLA/PeCL m/m 80/20 SMGA-1

Afin de tenter d'améliorer la résilience du mélange 80/20-SMGA-1, par le biais des conditions de mélange, l'effet de plusieurs paramètres a été étudié. Les profils d'extrusion sont modifiés (profil de vis et températures) ainsi que la vitesse de rotation des vis. Malgré la faible influence des paramètres de mélange sur les propriétés mécaniques, observée au paragraphe 2.2.2.7, cette étude vise l'augmentation de la réactivité des groupements époxy du SMGA. L'effet de la température et de l'augmentation des temps de séjour sur le taux de conversion de telles réactions est admis. Comme précédemment, deux profils de vis sont testés sur l'extrudeuse de 900 mm de longueur ainsi que plusieurs températures : 170, 200 et 240 °C.

Le Tableau III.10 résume les variations des principales propriétés mécaniques en fonction de la variation des conditions de mélange. Les résultats montrent peu d'effets sur les propriétés mécaniques. Cependant une diminution sensible de la résilience est observée en fonction de l'augmentation de la température en particulier. Trois causes peuvent être imaginées à ces variations, la dégradation, l'augmentation de cristallinité et/ou le branchement

du mélange en fonction de l'augmentation de température. L'étude du paragraphe 2.2.2.7 a montré la faible influence de la température sur l'évolution des mélanges PLA/PεCL, suggérant une faible dégradation dans nos conditions de mise en œuvre, même à 240 °C. L'influence de la température sur le taux de cristallinité (résultats non présentés) a montré au contraire une baisse de cristallinité des composants, en particulier pour la phase PεCL, suggérant de nouveau le branchement des deux phases. L'hypothèse du branchement de la phase continue reste donc la plus plausible. Cependant, il paraît également envisageable qu'un certain degré de dégradation puisse être responsable des variations de contrainte au seuil.

Tout comme dans le paragraphe 2.2.2.7, une étude complémentaire de mise en forme par injection, serait souhaitable pour conclure sur ces résultats (moulage par compression à froid, afin de s'affranchir d'un éventuel effet de nivellement dû à l'étape d'injection, optimisation des conditions d'injection, ...).

### III.1.7. Conclusion sur l'utilisation d'agents de polycondensation dans des mélanges de polyesters aliphatiques

Dans cette partie, nous avons étudié des mélanges réactifs à base PLA-NW et de PεCL combinés avec des agents de polycondensation, avec pour objectif l'obtention de résiliences élevées et la compréhension des mécanismes permettant d'y parvenir. L'évaluation des propriétés mécaniques montre que les proportions de SMGA et de PMAH testées, permettent d'atteindre des résiliences élevées dans nos conditions de mise en œuvre, la résilience la plus élevée étant obtenue pour le mélange 80/20-PMAH-3. Les observations microscopiques montrent que les variations des propriétés mécaniques peuvent être reliées à des variations morphologiques. Les mélanges à base de SMGA et de PMAH présentent en effet des structures hétérogènes caractérisées par des nodules de plus grosse taille que le mélange vierge.

**Tableau III.12 : Etude de l'effet des principaux paramètres de mélange sur les propriétés mécaniques du mélange 80/20 SMGA-1**

Profil de vis	Température (°C)	Vitesse de rotation	Module de Young (MPa)		Contrainte au seuil (MPa)		Elongation à la rupture (%)		Résilience (kJ/m <sup>2</sup> )	
900mm-1	170	250	<b>2733</b>	+/- 71	<b>52,3</b>	+/- 1,4	<b>11,2</b>	+/- 3,1	<b>155</b>	+/- 5,3
900mm-1	200	250	<b>2725</b>	+/- 41	<b>53,1</b>	+/- 4,9	<b>10,2</b>	+/- 3,5	<b>137</b>	+/- 5,1
900mm-1	240	250	<b>2732</b>	+/- 52	<b>52</b>	+/- 2,5	<b>12,5</b>	+/- 4,2	<b>139</b>	+/- 3,2
900mm-2	170	250	<b>2736</b>	+/- 81	<b>52,5</b>	+/- 3,3	<b>13,6</b>	+/- 3,1	<b>153</b>	+/- 5,1
900mm-2	200	250	<b>2735</b>	+/- 51	<b>53,5</b>	+/- 1,8	<b>9,7</b>	+/- 2,2	<b>135</b>	+/- 2,2
900mm-2	240	250	<b>2733</b>	+/- 42	<b>53,2</b>	+/- 2,2	<b>11,5</b>	+/- 3,6	<b>136</b>	+/- 2,3
900mm-2	240	280	<b>2723</b>	+/- 36	<b>53,4</b>	+/- 1,8	<b>12,3</b>	+/- 5,2	<b>130</b>	+/- 3,2
900mm-2	240	300	<b>2739</b>	+/- 75	<b>54,1</b>	+/- 4,1	<b>11,2</b>	+/- 3,2	<b>139</b>	+/- 1,2
900mm-2	240	320	<b>2710</b>	+/- 59	<b>54,1</b>	+/- 1,5	<b>10,3</b>	+/- 2,2	<b>141</b>	+/- 4,1

De plus, dans le cas du mélange 80/20-PMAH-3, la texture de la phase dispersée indique une variation de morphologie pouvant correspondre soit à des nodules de P $\epsilon$ CL hautement branchés, soit à des nodules de PLA riches en PMAH et P $\epsilon$ CL dispersés au sein d'une matrice de PLA.

L'augmentation du module d'Young du mélange 80/20-SMGA-1 peut être expliquée par le branchement des composants du mélange. La baisse de module d'Young du mélange 80/20-PMAH-3 peut en revanche être reliée, d'une part à l'incorporation de 3 % en masse de PMAH dont le module d'Young est faible, et d'autre part, à la compatibilisation entre les deux polyesters aliphatiques du mélange.

Les caractérisations en DSC montrent que les agents réactifs ont un effet sur les cristallinités des composants. Le SMGA et le PMAH diminuent la cristallinité du PLA-NW et de la P $\epsilon$ CL alors que le LTD semble nucléer la cristallisation du PLA-NW.

Les caractérisations thermomécaniques autour de  $T_v$  ont mis en évidence que tous les mélanges réactifs sont immiscibles en phase amorphe dans la mesure où ces derniers possèdent deux  $T_\alpha$ . L'absence de variation de  $T_\alpha(\text{PLA})$  en mélanges avec les polymères fonctionnels ne permet pas de conclure sur la possibilité d'une réaction de compatibilisation entre les phases riches en PLA et la P $\epsilon$ CL. Les variations de  $T_\alpha(\text{P}\epsilon\text{CL})$  indiquent pourtant que des réactions de branchement et de compatibilisation soient possibles avec le PMAH. La variation d'environ 13 °C de  $T_\alpha(\text{P}\epsilon\text{CL})$  entre le mélange vierge et le mélange 80/20-PMAH-3 permet de calculer une variation théorique de miscibilité par compatibilisation de 15 % en masse de PLA-NW dans les phases riches en P $\epsilon$ CL.

Les résultats des caractérisations rhéologiques ont suggéré une certaine miscibilité à l'état fondu entre le PLA-NW et la P $\epsilon$ CL dans le cas des mélanges à base de PMAH. De plus, les variations de viscosité ont également montré l'existence de branchements dans les composants des mélanges contenant du SMGA. Cependant, ces résultats ne permettent pas de conclure sur l'existence de branchements dans les mélanges à base de PMAH ou sur la possible compatibilisation du PLA-NW et de la P $\epsilon$ CL par le SMGA.

Certains mélanges présentent un intérêt tout particulier pour la suite de cette étude, en particulier le mélange 80/20-SMGA-1 et le mélange 80/20-PMAH-3 dont les résiliences et les modules d'Young ont des ratios très intéressants. La tenue au vieillissement de ces mélanges est testée dans le chapitre 4. Dans le paragraphe suivant, une autre technique de compatibilisation réactive est évaluée en dispersant des monomères photo- réticulants dans un

mélange PLA-NW/PεCL, puis en l'irradiant. Cette approche a un fort potentiel pour l'amélioration de la tenue à l'eau des matrices.

### **III.2. Mélanges PLA/PεCL irradié par des rayons gamma en présence de monomères photo-réticulants**

Les mélanges PLA-NW/PεCL sont additivés d'un monomère photo-réticulant trifonctionnel, le TAIC. L'objectif de ces manipulations est de compatibiliser le mélange, afin d'en améliorer la souplesse, et de réticuler également le matériau afin de limiter sa perméabilité à l'eau. Les mécanismes de réticulation impliqués sont de type radicalaire et peuvent être réalisés le long des chaînes de polyesters, à l'inverse des réactions de polycondensation traitées dans le paragraphe 2.3.1, qui peuvent se réaliser uniquement via les groupements fonctionnels terminaux. La compatibilisation de mélanges par irradiation gamma a été réalisée sur des mélanges PP/PEBD, PP/PA, PS/SBR, PP/PS et PEHD/EVA (*Maziad, 2007; Sonnier, 2006; Ali, 2006; Adem, 2005; Martinez-Barrera, 2004; albano, 2003; Dalai, 2002*). Cependant, certains mélanges sont compatibilisés en l'absence de monomères photo-réticulants. Cela est particulièrement vrai pour les mélanges incorporant des élastomères contenant des insaturations pouvant être le lieu de réticulations (*Sonnier, 2010*). Il faut noter cependant, que pour des polyesters aliphatiques irradiés sous rayonnement gamma, la littérature démontre la prédominance du phénomène de dégradation par rapport aux réactions de réticulation (*Nugroho, 2001*).

Les irradiations gamma sont typiquement réalisées sur des échantillons déjà mis en forme. Plusieurs recherches ont montré que les radicaux formés par irradiation pouvaient se trouver emprisonnés dans les phases cristallines (*Chen, 2004; Assink, 2000*). De plus, la durée de vie de ces radicaux peut être relativement longue comparée à la durée de vie de l'objet fini et des réactions d'oxydation peuvent en découler. Ainsi la post-irradiation peut contribuer fortement à la dégradation des propriétés mécaniques. Cette étude propose de tester une nouvelle approche (*Sonnier, 2007*), il s'agit de la pré-irradiation des matériaux où les phases cristallines vont être fondues avant d'être mise en forme. La pré-irradiation de granulés peut donc réduire la quantité de radicaux n'ayant pas réagi, et par là limiter la dégradation à long terme, mais aussi permettre de conduire à la combinaison de ces radicaux. Ainsi, l'effet du TAIC est supposé être plus important selon cette approche, contrairement aux résultats de Sonnier (*Sonnier, 2007*). Cette approche n'a pas été testée sur des polyesters aliphatiques, de plus, la tenue à l'eau de tels mélanges, n'a également pas été évaluée.



En s'inspirant de la littérature sur la réticulation du PLA pur, ainsi que d'études en interne antérieures, les mélanges PLA-NW/PeCL sont additivés de 1 et 3 % en masse de TAIC et les doses d'irradiation sont de 10 et 25 kGy (*Göpferich, 1996-b; Nagasawa, 2005; Mitomo, 2005; Loo, 2006; Loo, 2005; Quynh, 2007; Kodama, 2007*). En se basant sur cette même littérature, deux grandes tendances sont attendues. D'une part un effet réticulant, proportionnel principalement au taux de monomère photo-réticulant (au-dessus de valeurs d'irradiation minimales), et d'autre part, un effet dégradant proportionnel aux doses d'irradiation.

### III.2.1. Propriétés mécaniques

Les Figures III.34 et III.35 donnent l'évolution des propriétés mécaniques des mélanges PLA-NW/PeCL m/m 80/20 en fonction du taux d'incorporation de TAIC et du taux d'irradiation et du type de conditionnement. Les résultats des propriétés mécaniques montrent que pour les échantillons pré-irradiés, le module d'Young diminue en fonction du taux d'irradiation. Cette tendance peut être reliée à la possible photo-dégradation, issue de l'étape d'irradiation, et/ou aux sévères conditions de mise en forme par injection (température et vitesse de rotation des vis supérieures à celles des mélanges vierges). L'impossibilité de réaliser des mesures par CES sur ces mélanges (pics superposés et séparation à l'aide d'un solvant), ne permet cependant pas de quantifier ces dégradations et de conclure sur cette hypothèse. Par ailleurs, la diminution du module d'Young pourrait également être reliée à un effet compatibilisant des monomères photo-réticulants, ce qui n'est pas confirmé par les mesures de caractérisations thermomécaniques autour de  $T_v$  et à l'état fondu. L'évolution de la contrainte au seuil est cependant moins linéaire puisqu'elle n'est pas directement fonction du taux de TAIC ou du taux d'irradiation. A priori les deux échantillons pré-irradiés sont susceptibles d'être réticulés puisque leurs contraintes seuil en traction sont supérieures à celle du mélange vierge. L'élongation à la rupture des échantillons pré-irradiés diminue en fonction du taux de TAIC et du taux d'irradiation, ce qui peut être relié à la photo-dégradation de ces matériaux à la vue des commentaires précédents. Les résiliences de ces deux mélanges 80/20-1-25-G et 80/20-3-10-G sont cependant très proches de celle du mélange vierge, contrairement à ce qui était attendu.

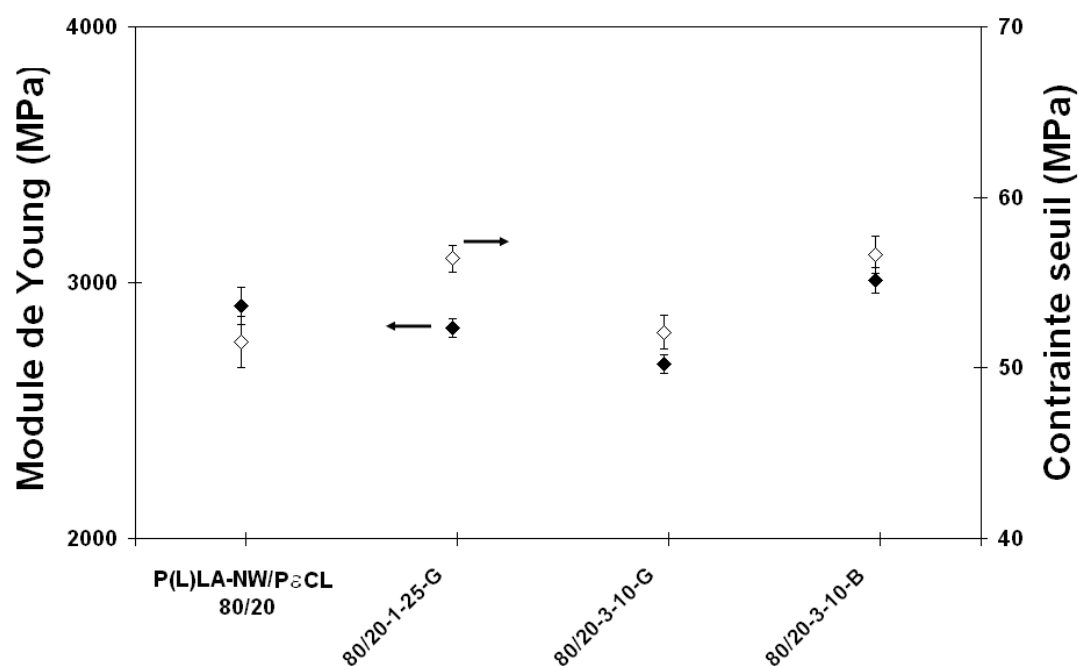
Le module d'Young et la contrainte au seuil de l'échantillon post-irradié sont augmentés conformément à la littérature (*Göpferich, 1996-b; Nagasawa, 2005; Mitomo, 2005; Loo, 2006; Loo, 2005; Quynh, 2007; Kodama, 2007*). Ces résultats ne montrent donc pas de variations significatives comme escompté dans le cas de la compatibilisation d'un

polymère de fort module d'Young avec un polymère de faible module d'Young. Cependant, ce possible effet compatibilisant peut être masqué par la réticulation en masse des deux composants. L'élongation à la rupture du mélange 80/20-3-10-B est identique à celle du mélange vierge. Cependant une forte amélioration de la résilience est observée. Ces résultats indiquent que les mélanges 80/20-3-10-B puissent présenter des réticulations aux interfaces PLA/PεCL. De plus, les variations du module d'Young et de la contrainte au seuil peuvent être reliées à des réactions de réticulations dans les phases continues.

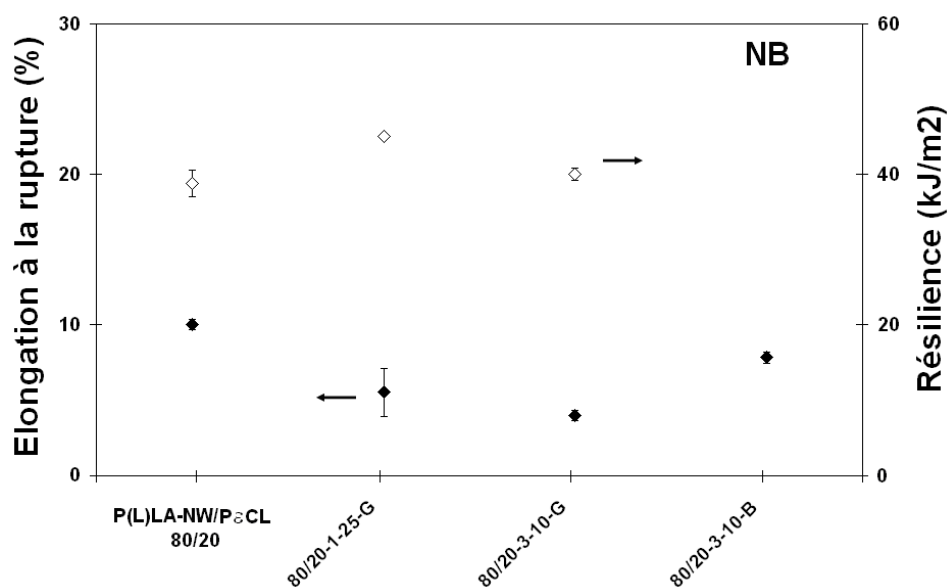
En conclusion à ces caractérisations mécaniques, il faut noter que seul le mélange 80/20-3-10-B présente un intérêt pour la suite de cette étude grâce à la combinaison d'une bonne ductilité et à la présence de réticulations susceptibles d'induire une tenue à l'eau renforcée.

### III.2.2. Propriétés thermiques

Le Tableau III.11 donne les propriétés thermiques des premières chauffe des trois mélanges. Deux pics de fusion sont observés pour tous ces mélanges. Les résultats montrent que la température de fusion est fortement abaissée pour le PLA alors que celle de la phase PεCL reste constante quel que soit le taux de TAIC ou la dose d'irradiation. La baisse du point de fusion du PLA peut être reliée à sa dégradation (*Kodama, 2007*). Les taux de cristallinité de la PεCL sont très significativement abaissés pour les trois mélanges. Cette observation indique que la phase dispersée puisse être réticulée. Cependant, dans le cas de l'échantillon post-irradié,  $\chi_c(\text{PLA})$  est également fortement abaissée, suggérant que pour cet échantillon la phase PLA soit également réticulée. Pourtant, le fait que la même tendance ne soit pas observée pour l'échantillon 80/20-3-10-G montre que l'étape d'injection est susceptible, soit de dégrader certaines des réticulations obtenues par irradiation, soit de dégrader les chaînes facilitant alors leur cristallisation.



**Figure III.34 : Module d'Young (◆) et contrainte au seuil (◇) des mélanges PLA-NW/PCL m/m 80/20, en fonction du taux d'incorporation de TAIC, du taux d'irradiation et du type de conditionnement.**



**Figure III.35 : Elongation à la rupture (◆) et résilience (◇) des mélanges PLA-NW/PCL m/m 80/20, en fonction du taux d'incorporation de TAIC, du taux d'irradiation et du type de conditionnement.**

Ces résultats ne correspondent pas tout à fait aux conclusions des essais mécaniques, puisque des tendances assez similaires sont observées pour les échantillons pré- et post-irradiés. Dans le cas du mélange 80/20-3-10-B, la baisse de cristallinité du PLA et de la P $\epsilon$ CL, pourrait cependant jouer un rôle dans l'augmentation de la résilience. De plus, la littérature observe une diminution significative des points de fusion, ce qui n'est pas observé ici (*Phong, 2010*). Il semble donc que les variations des propriétés mécaniques et les variations calorimétriques puissent être issues de la compétition de plusieurs mécanismes, d'une part, la réticulation via l'irradiation du TAIC, et d'autre part, la photo-dégradation.

En conclusion, la baisse de la cristallinité des composants, implique que les monomères photo-réactifs permettent une réticulation des matériaux et que cette dernière se produit dans les deux phases du mélange, et de façon plus intense dans la P $\epsilon$ CL.

**Tableau III.13 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-NW/P $\epsilon$ CL**

Composition des mélanges PLA-NW/P $\epsilon$ CL (m:m)	P $\epsilon$ CL				PLA-NW			
	Tf (°C)		$\chi_c$ (%)		Tf (°C)		$\chi_c$ (%)	
80/20	62,1	+/- 0,2	43,2	+/- 1,2	153,7	+/- 1	14,9	+/- 2,8
80/20-1-25-G	62,2	+/- 0,25	26,8	+/- 2,2	94,2	+/-	15,4	+/- 2,9
80/20-3-10-G	61,9	+/- 0,8	25,5	+/- 3,3	88,9	+/-	12,3	+/- 3,5
80/20-3-10-B	60,2	+/- 0,9	7,9	+/- 1,9	94,4	+/-	5,66	+/- 3,9

### III.2.3. Suivi de la morphologie

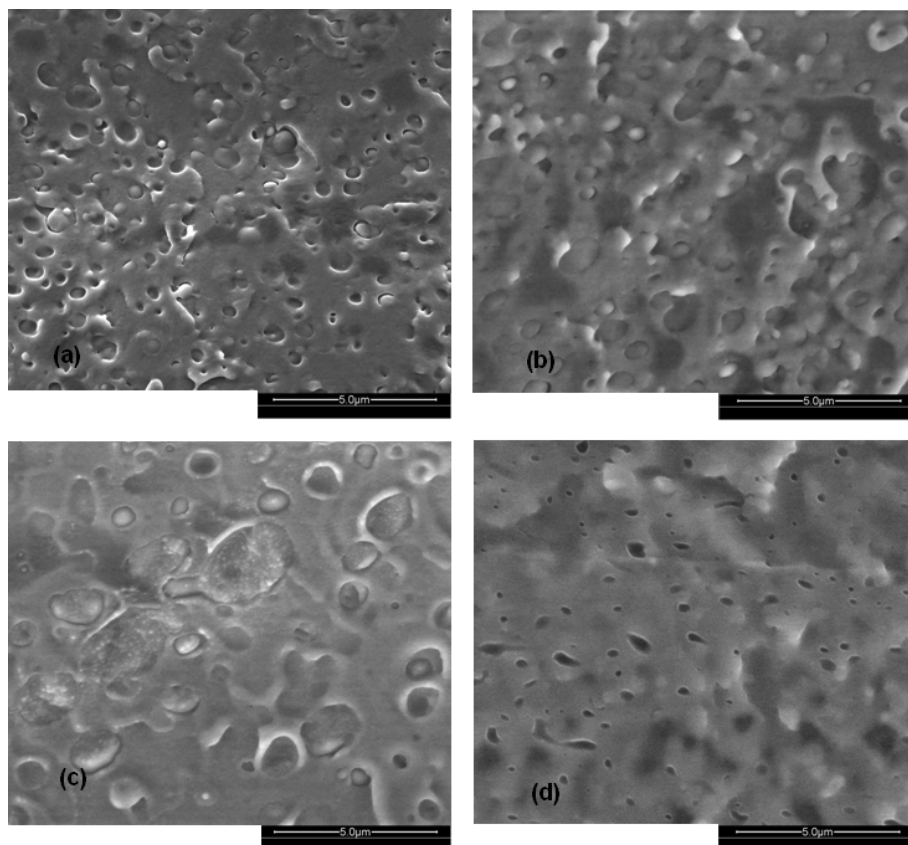
Les observations microscopiques par E-SEM des mélanges sont présentées dans les Figures III.36 et III.37. Pour les échantillons pré-irradiés, les clichés montrent la présence de granulés réticulés n'ayant pas complètement fondus lors de l'étape de mise en forme donnant une morphologie complexe (Figure III.43.c et Figure III.44.a). La présence de ces granulés permet d'expliquer l'absence d'amélioration de résilience, mais pas l'évolution de la contrainte au seuil et du module d'Young de ces échantillons.

La morphologie du mélange post-irradié n'est pas différente de celle du mélange vierge, ce qui était attendu puisque les modifications chimiques ont été réalisées après mise en forme. Cependant, en toute rigueur, le mélange non irradié incorporant 3 % en masse de TAIC aurait dû être caractérisé afin de pouvoir conclure. Les interfaces du mélange post-irradié sont plus diffuses que celles du mélange vierge indiquant que des réactions de compatibilisation inter-faciales puissent être obtenues, comme suggéré par la forte résilience de cet échantillon.

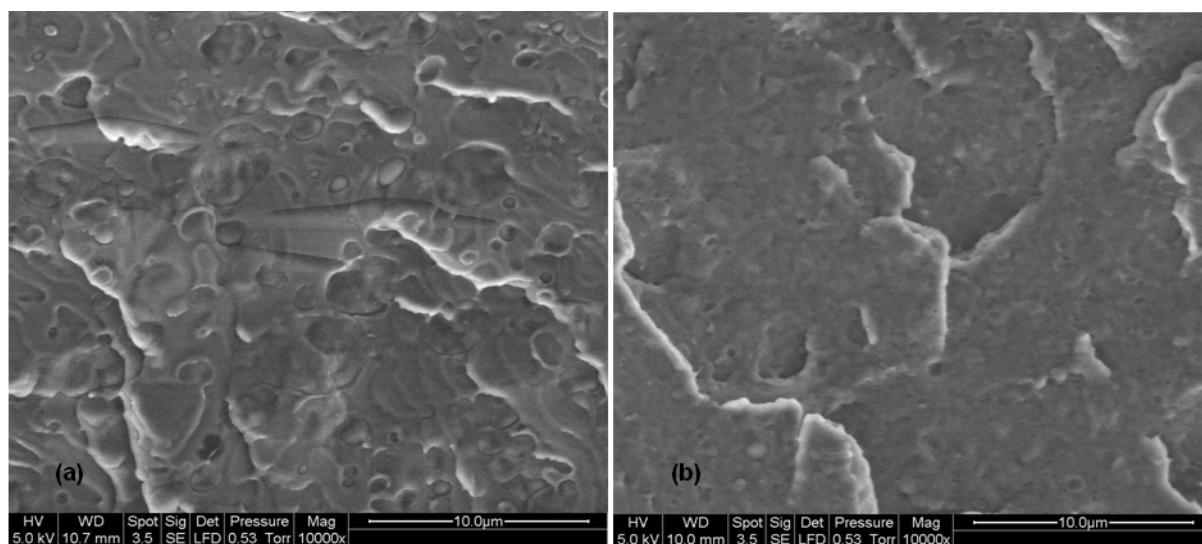
Les résultats MEB-E ne permettent donc pas de conclure sur l'existence de réticulations interfaciales dans le cas des échantillons pré-irradiés sous forme de granulés, mais donnent une meilleure compréhension des propriétés mécaniques de ces échantillons.

#### III.2.4. Mesure du taux de gel

Les taux de gels mesurés (Tableau III.12) permettent de rendre compte de la présence de réticulation en masse pour l'ensemble des échantillons testés. Les plus forts taux de gel sont atteints pour l'échantillon post-irradié. La comparaison des échantillons 80/20-3-10-G et 80/20-3-10-B semble indiquer que, contrairement à ce qui était attendu, les taux de gels atteints pour les échantillons pré-irradiés sont plus faibles. Sonnier a cependant démontré que le type de conditionnement n'a pas d'effet sur le taux de gel final (*Sonnier, 2010*). Ainsi, on peut faire l'hypothèse que ces différences de taux de gel aient pour origine les conditions de mise en forme dégradantes des échantillons pré-irradiés.



**Figure III.36 : Clichés de MEB-E d'échantillons fracturés sous azote liquide, PLA/PCL m/m 80/20 (a); 80/20-1-25-G (b); 80/20-3-10-G (c); 80/20-3-10-B (d)**



**Figure III.37 : Clichés de MEB-E d'échantillons fracturés sous azote liquide, 80/20-1-25-G (a); 80/20-3-10-G (b)**

**Tableau III.14 : Taux de gel des mélanges irradiés contenant un monomère photo-réticulant.**

Echantillon	TG (%)
80/20-1-25-G	65,5
80/20-3-10-G	73
80/20-3-10-B	94

La mise en parallèle de ces résultats aux mesures par DSC semble indiquer que la baisse de taux de cristallinité globale puisse être reliée au taux de gel. Ainsi, on peut faire l'hypothèse que la phase P $\epsilon$ CL puisse être plus réticulée que la phase PLA, puisque la baisse de sa cristallinité après irradiation est plus élevée. Dans le cas de l'échantillon post-irradié, la baisse de cristallinité de P $\epsilon$ CL est de 82 % alors que celle du PLA est de 62 %. Cette tendance pourrait être expliquée par un plus fort taux de TAIC dans la P $\epsilon$ CL suite à l'étape de mélange en extrusion. En effet, la faible viscosité de P $\epsilon$ CL par rapport au PLA pourrait permettre une diffusion préférentielle du TAIC.

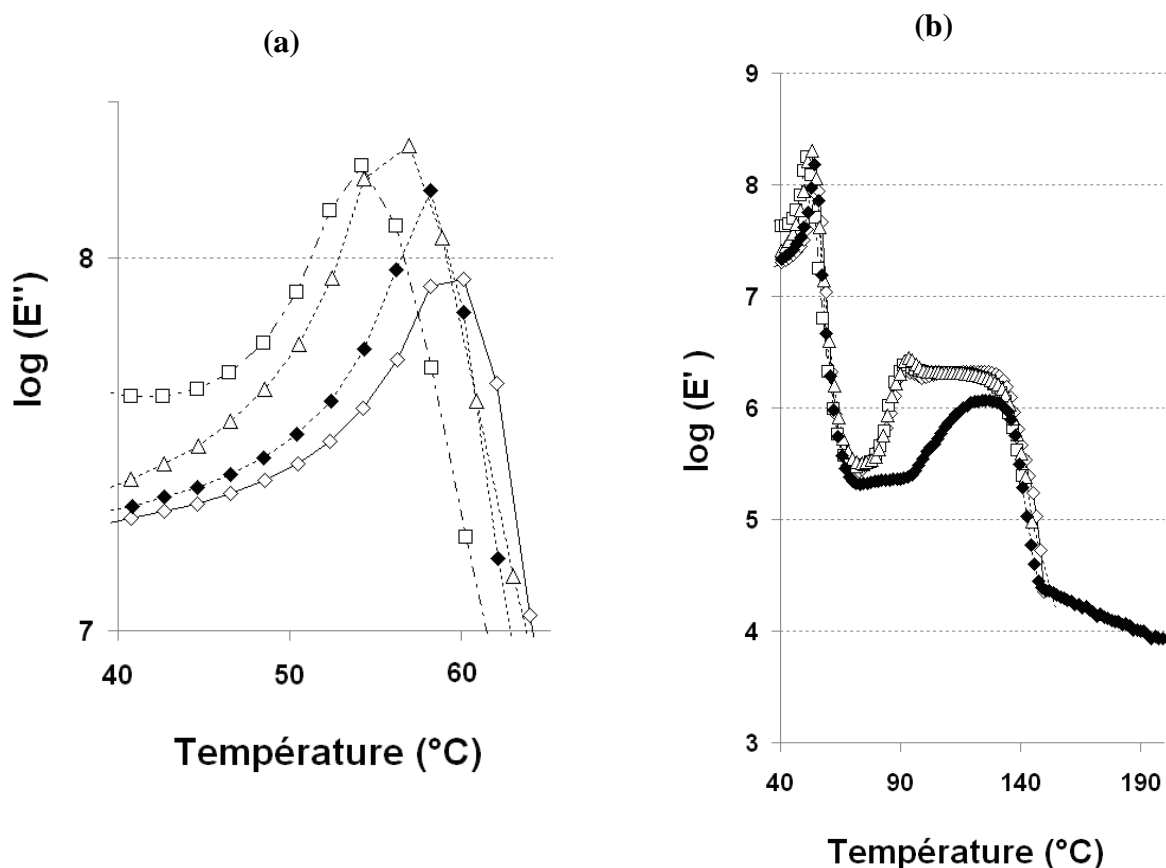
### III.2.5. Comportement thermomécanique au voisinage de la température de transition vitreuse

Les suivis du  $\log(E'')$  à proximité de la  $T_v(\text{P}\epsilon\text{CL})$  et de la  $T_v(\text{PLA})$  sont présentés dans la Figure III.38. Pour tous les mélanges, deux  $T_\alpha$  sont observées, suggérant, comme pour le mélange vierge, que les systèmes sont immiscibles en phase amorphe. Les phases amorphes du PLA et de la P $\epsilon$ CL sont soumises à plusieurs phénomènes à la fois. L'intensité des pics est augmentée par rapport au mélange vierge, ce qui indique que la fraction de phase amorphe est plus importante, en accord avec les variations des taux de cristallinité et des taux de gel. De plus, la largeur des pics est augmentée avec l'intensité d'irradiation. Ce résultat indique que la polydispersité des chaînes est augmentée, ce qui peut être relié à la fois à une dégradation issue de l'étape d'irradiation (*Nugroho, 2001*) ou à la présence de branchements inter-chaînes. De plus la variation de la largeur des pics est également fonction du conditionnement des échantillons. Les échantillons pré-irradiés donnent des pics plus larges que l'échantillon post-irradié suggérant de nouveau que ce dernier est moins dégradé lors de la mise en forme. Cependant, dans la mesure où il n'a pas été possible de réaliser de mesures par CES sur ces échantillons, nous ne pouvons quantifier ce phénomène.

Les pics de  $\log(E'')$  sont déplacés vers les basses températures ce qui est contraire à ce qui était attendu dans le cas d'une réticulation, puisque la mobilité des chaînes devrait diminuer entraînant une augmentation de  $T_\alpha$  (Phong, 2010). Le déplacement vers les basses températures est plus intense pour les échantillons pré-irradiés. Deux hypothèses peuvent rendre compte de ces résultats. D'une part, la baisse de  $T_\alpha(\text{PLA})$  pourrait être reliée à la compatibilisation avec la phase  $\text{PeCL}$ , cependant ces variations de  $T_\alpha$  sont également observées de façon identique, pour les mélanges  $\text{PLA/TAIC}$  et  $T_\alpha(\text{PeCL})$  n'est pas augmentée (résultats non présentés). D'autre part, la variation de cristallinité pourrait influencer sur  $\log(E'')$  ce qui semble plausible. Le taux de TAIC et les doses d'irradiation suffisent à expliquer les résultats de caractérisations thermomécaniques vers la  $T_v$ . Cependant, le fait que la résilience du mélange post-irradié soit améliorée implique que des réactions de comptabilisation interphases aient lieux.

Le suivi de  $\text{Log}(E')$  en fonction de la température est également présenté dans la Figure III.45.b. La forte diminution observée vers 60 °C peut être reliée à  $T_\alpha(\text{PLA})$  mais aussi au point de fusion de la  $\text{PeCL}$ . Le mélange vierge ainsi que les échantillons pré-irradiés présentent également une recristallisation à froid vers 90 °C. L'échantillon post-irradié présente également une recristallisation à froid, cependant ce phénomène est retardé par rapport au mélange vierge et ne se produit que vers 120 °C, bien que cet échantillon soit le moins cristallin. De plus, seul l'échantillon post-irradié présente un plateau vers 190 °C, alors que le module des autres mélanges s'effondre. Ce résultat démontre que seul l'échantillon post-irradié est réticulé de façon globale et non limitée à de petits volumes (délimitant les granulés irradiés des échantillons pré-irradiés).





**Figure III.38 : (a)  $\log(E'')$  à proximité de  $T_v(\text{PLA-NW})$  et (b)  $\log(E')$  en fonction de la température pour les mélanges à base de monomères photo-réactifs : PLA-NW/PCL m/m 80/20 ( $\diamond$ ); 80/20-1-25-G ( $\Delta$ ); 80/20-3-10-G ( $\square$ ); 80/20-3-10-B ( $\blacklozenge$ )**

### III.2.6. Caractérisation rhéologique

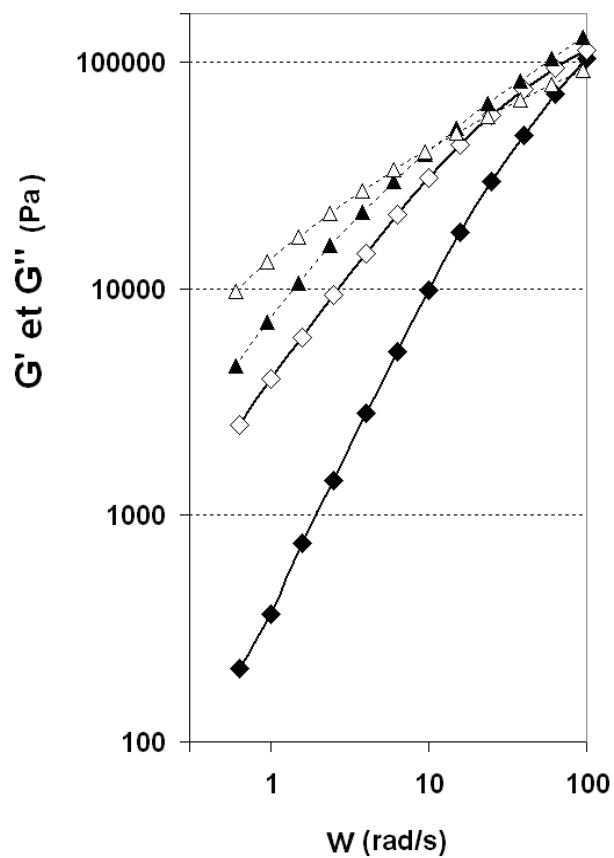
La caractérisation des échantillons pré-irradiés n'a pas été possible par rhéologie. En effet, ces échantillons ont tendance à « gonfler » lorsqu'ils sont mis en température. La présence de granulés partiellement réticulés, dispersés dans une matrice thermoplastique, peut partiellement justifier ces observations.

La Figure III.39.a décrit les modules de cisaillement dynamiques de l'échantillon post-irradié 80/20-3-10-B et les compare à ceux du mélange vierge. La proximité des courbes  $G'$  et  $G''$  du mélange 80/20-3-10-B indique une baisse de mobilité des chaînes comparé au mélange vierge, ce qui peut être expliqué par la présence de réticulations. De même, le point de transition d'un comportement liquide ( $G' > G''$ ) à un comportement solide ( $G'' > G'$ ) est

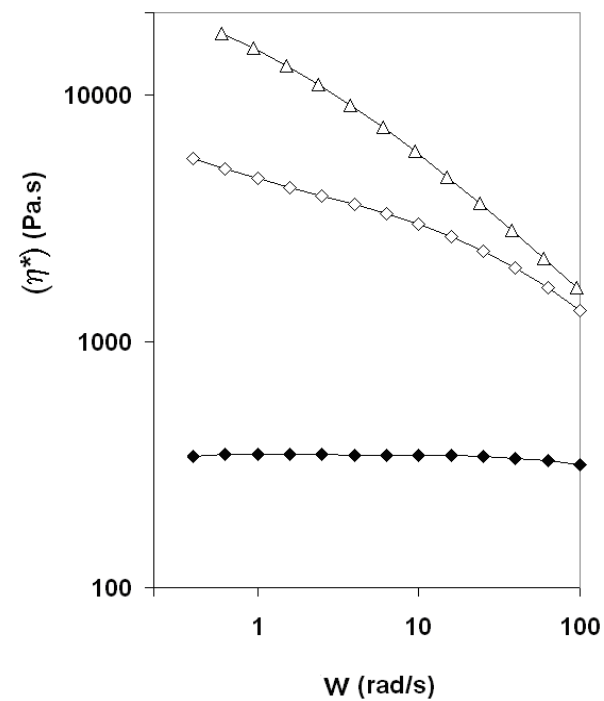
observé à 10 rad/s pour le mélange 80/20-3-10-B contre 100 rad/s dans le cas du mélange vierge. Ce genre de comportement a été observé dans le cas de résines silicones en cours de réticulation (*Winter, 1997*). Par comparaison avec les résultats de la littérature, on peut dire que l'échantillon 80/20-3-10-B se situe très près du point de gel. Par ailleurs, afin de s'assurer qu'aucune réaction de réticulation ne se produit durant le test rhéologique, les taux de gels de quelques échantillons 80/20-3-10-B sont mesurés après caractérisation rhéologique et comparés à ceux des échantillons non testés. Les résultats montrent que les taux de gels sont identiques et donc qu'aucune réaction ne produit.

La Figure III.39.b compare l'évolution de la viscosité complexe du mélange post-irradié 80/20-3-10-B, à celle du mélange vierge ainsi que celui de la PeCL. La viscosité du mélange 80/20-3-10-B est nettement supérieure à celle du mélange vierge ce qui peut être expliqué par la présence de réticulations. De nouveau, la comparaison aux résultats de la littérature (Figure III.49.b), obtenus sur des résines silicones, montre que cet échantillon réticulé est proche de son point de gel (*Winter, 1997*). Ces résultats sont en accord avec ceux du taux de gel et de DSC ainsi que ceux de caractérisations thermomécaniques à proximité de  $T_v$  qui montrent l'existence d'un plateau du module de conservation au delà du point de la fusion.

(a)



(b)



**Figure III.39 : (a) Module de conservation et module de perte en fonction de la fréquence de sollicitation à 170°C, PLA-NW/PCL 80/20  $G'$ ( $\diamond$ ) et  $G''$ ( $\blacklozenge$ ); 80/20-3-10-B  $G'$  ( $\Delta$ ) et  $G''$ ( $\blacktriangle$ ) (b) Viscosité complexe à 170°C, PLA-NW/PCL ( $\diamond$ ); 80/20-3-10-B ( $\Delta$ ); PCL ( $\blacklozenge$ )**

Il n'est cependant pas possible de conclure sur la compatibilisation du mélange à l'état fondu par le TAIC. En effet, la loi d'additivité évoquée dans les mélanges non compatibilisés, ne peut être utilisée, en présence de réticulations en masse qui altèrent les viscosités.

### III.2.7. Conclusion

Dans cette partie, les mélanges PLA-NW/PεCL m/m 80/20 sont additivés d'un monomère photo-réticulant, avec pour objectif l'obtention de résiliences élevées et de réticulations en masse afin de limiter la perméabilité à l'eau. Les mélanges pré-irradiés (sous forme de granulés), dont la mise en forme est moins aisée que celle des granulés non modifiés, ne permettent pas d'atteindre des propriétés mécaniques significativement améliorées. L'irradiation classique d'haltères de traction (post-irradiation) donne en revanche une amélioration significative des propriétés au choc. Cette augmentation de résilience est accompagnée d'une augmentation de module d'Young et de contrainte au seuil. Les éventuelles réactions aux interfaces, pouvant justifier l'amélioration de la résilience de l'échantillon post-irradié, semblent être masquées par les réactions de réticulation en masse, quelle que soit la technique de caractérisation utilisée.

La baisse de la cristallinité des composants, observée en DSC peut être reliée aux réticulations dans les deux phases du mélange, et de façon plus intense dans la PεCL, ne présence de monomères photo-réticulants. L'évaluation des taux de gels, montre que l'on atteint des degrés de réticulation élevés, suggérant la présence de réticulations en masse. Par ailleurs, les échantillons pré-irradiés présentent un degré de réticulation inférieur à celui de l'échantillon post-irradié, suggérant que des conditions de mise en forme plus dégradantes puissent altérer les taux de gels. La morphologie de l'échantillon post-irradié est identique à celle du mélange vierge. Cependant les clichés montrent que l'amélioration de la résilience de cet échantillon puisse avoir pour origine des modifications interfaciales.

Les caractérisations thermomécaniques au voisinage de  $T_v$  de l'échantillon post-irradié ont mis en évidence que tous les mélanges réactifs sont immiscibles en phase amorphe. L'intensité des pics de  $\log(E'')$  diminue avec le taux de gel (réticulation) et s'élargit avec l'intensité d'irradiation, suggérant une certaine dégradation. L'absence d'augmentation de  $T\alpha(P\epsilon CL)$  implique qu'aucune réaction de compatibilisation ne puisse prendre place entre les deux composants, quels que soient le type de conditionnement, les doses d'irradiation et le taux de monomère photo-réticulants. Les résultats de caractérisations rhéologiques de l'échantillon post-irradié, ont également permis de mettre en avant l'effet de la réticulation des composants. Cependant, ces résultats ne permettent pas de conclure sur la

compatibilisation du PLA-NW et de la P $\epsilon$ CL par le TAIC. C'est pourquoi, en ouverture, il serait intéressant de pouvoir compléter ces résultats par une étude en RMN du solide du mélange 80/20-3-10-B. De plus, des essais complémentaires sur des mélanges PLA/P $\epsilon$ CL/TAIC irradiés à différentes doses pourraient permettre de conclure sur ce point.

Le mélange post-irradié présente un intérêt tout particulier pour la suite de cette étude, dans la mesure où sa résilience et son module d'Young sont améliorés. Par ailleurs, les mélanges pré-irradiés ont un intérêt plus fondamental, puisque aucune référence n'a encore étudié leur tenue au vieillissement hygrothermique. Ainsi la tenue au vieillissement hygrothermique de l'ensemble des mélanges irradiés est testée dans le chapitre 4.

## **IV. Conclusion sur l'amélioration de la résilience du PLA**

Dans ce chapitre, différentes approches d'amélioration de la résilience du PLA et de ses mélanges ont été testées. Un certain nombre de mélanges ont permis d'atteindre des propriétés intéressantes à la vue de notre cahier des charges (résilience élevée et faible perte de module d'Young) et sont retenus pour être caractérisés dans la suite de cette étude.

Les résultats obtenus montrent que, dans nos conditions de mélange et de mise en forme, une augmentation significative de la résilience du PLA peut être obtenue à l'aide de modifiants au choc commerciaux. L'identification d'un agent de modification à l'impact efficace, le BSTR150, permet d'envisager obtenir des échantillons ne cassant pas pour de faibles taux d'incorporation (5% en masse). Cependant, les modifiants à l'impact n'étant pas biodégradables, le PBS puis la P $\epsilon$ CL sont mélangés au PLA puis, dans un deuxième temps, la compatibilisation PLA/P $\epsilon$ CL est étudiée. Différentes interactions entre les constituants des mélanges non réactifs ont été observées en phase cristalline, en phase amorphe et à l'état fondu, cependant les morphologies sont caractéristiques de mélanges immiscibles. Ces résultats peuvent être reliés à une miscibilité maximale entre le PLA-U et le PBS pour les mélanges incorporant de faibles quantités de PBS. Les mélanges non réactifs retenus pour la suite de cette étude sont le mélange PLA-NW/PBS m/m 40/60 et le mélange PLA-NW/P $\epsilon$ CL w:w 80/20. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange PLA-NW/P $\epsilon$ CL, divers agents de compatibilisation ont été utilisés. Les agents de polycondensation testés, le SMGA et le PMAH, permettent d'atteindre des résiliences élevées dans nos conditions de mise en œuvre et peuvent être reliées à des variations morphologiques.

Cependant la mise en évidence de compatibilisations interfaciales n'a été possible que dans le cas du PMAH alors que, dans le cas du SMGA, la présence de réticulations en masse est suggérée. Une autre technique de compatibilisation réactive est évaluée en dispersant puis en irradiant, avant ou après mise en forme, des monomères photo-réticulants dans un mélange PLA-NW/PεCL w :w 80/20. Cette approche a un fort potentiel pour l'amélioration de la tenue à l'eau des matrices, dans la mesure où des taux de réticulation en masse élevés sont mesurés. Cependant seule la post-irradiation classique permet une amélioration significative des propriétés au choc. Comme dans le cas de l'utilisation du SMGA, les résultats ne permettent pas de conclure sur l'éventuelle compatibilisation du PLA-NW et de la PεCL par le TAIC. Cependant les observations microscopiques indiquent de possibles modifications interfaciales.

Dans les chapitres suivants, la tenue au vieillissement des principaux mélanges identifiés dans ce chapitre est étudiée. En ouverture, il paraît pourtant intéressant de compléter ces manipulations par la mesure de l'écotoxicité à court et long terme des mélanges à base de modifiants à l'impact et de leurs produits de dégradation. De plus, l'influence des réactions de réticulations sur les durées de **biodégradation** des mélanges devrait être étudiée afin de s'assurer que ces derniers répondent toujours aux normes de compostage en vigueur.



# **Chapitre IV. Etude du vieillissement hygrothermique de mélanges à base de PLA**



*Dans le chapitre précédent, l'amélioration de la résilience de matrices à base de PLA a été étudiée. Le but de ce nouveau chapitre est de caractériser la tenue au vieillissement hygrothermique de certaines de ces matrices, en se limitant à quelques mélanges représentatifs. L'objectif est d'obtenir le mélange présentant le meilleur comportement au vieillissement hygrothermique. Pour ce faire, plusieurs approches sont comparées, d'une part, les mélanges non compatibilisés, à base de modifiants au choc, de PBS ou de P $\epsilon$ CL, et d'autre part, des mélanges réactifs à base de P $\epsilon$ CL.*

## **I. Caractérisation du vieillissement hygrothermique du PLA**

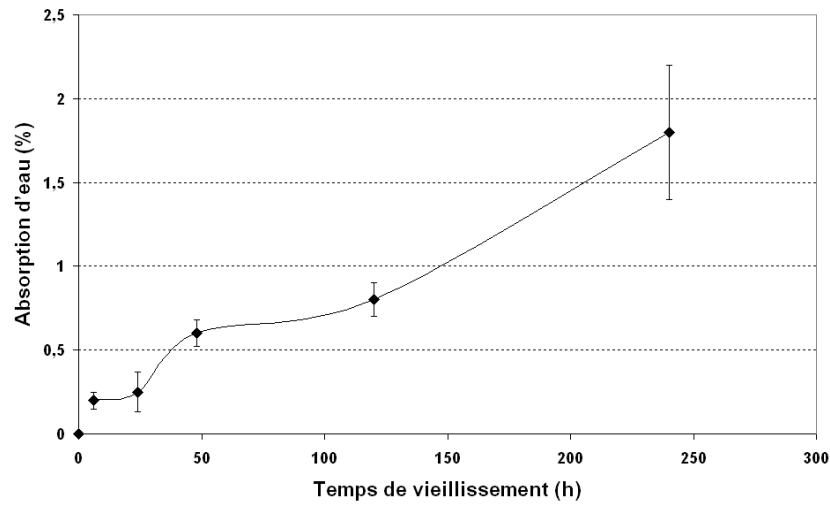
### **I.1. 1.1 Absorption d'eau**

L'absorption d'eau du PLA (Figure IV.1-a) est donnée en fonction du temps de vieillissement hygrothermique. Le séchage des échantillons vieillis a permis de mettre en évidence qu'aucune perte de matière (via l'élution d'oligomères par exemple) ne se produit. Ainsi les variations mesurées peuvent être exclusivement reliées à l'absorption d'eau.

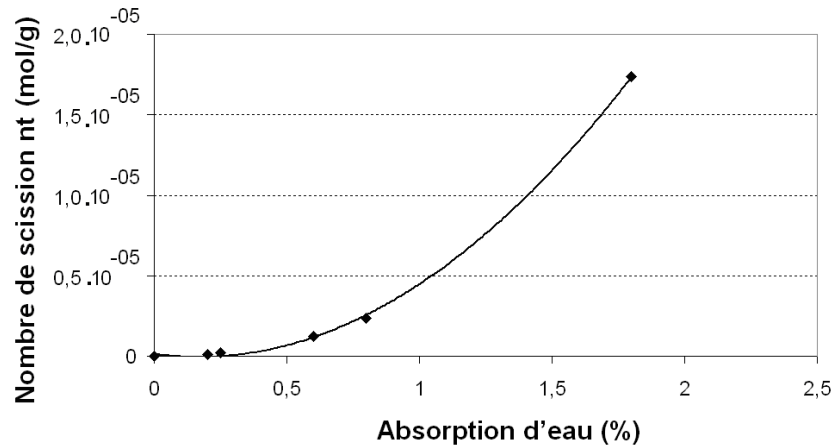
Un comportement d'absorption qui suit la loi de Fick est observé avec un plateau d'absorption vers 48 h de vieillissement suivi par une forte augmentation vers 240 h de vieillissement (Berthé, 2010). Cette rupture de pente laisse penser à la présence d'un phénomène de fissuration osmotique. Ce phénomène a pour origine la présence de produits de dégradation au sein du polymère vieilli (Gautier, 2002). Ces oligomères étant peu mobiles et porteurs de nombreuses fonctions polaires, ils induisent un flux d'eau, par osmose, au cœur du matériau. Cela impose une pression osmotique qui peut alors conduire à des fissures. Cependant, les observations microscopiques réalisées à diverses échelles sur les échantillons n'ont pas permis de mettre en évidence de tels phénomènes.

La Figure IV.1-b montre l'évolution de la prise d'eau en fonction du nombre de coupures de chaînes du PLA. La littérature montre que le PLA subit une augmentation subite du nombre de coupure de chaînes dû à un phénomène de dégradation auto-catalytique (Shah, 1994). Ce comportement a également été rapporté dans le cas du PET recyclé (Pegoretti, 2004-a). Dans le cas de pièces massives à base de PLA, cette augmentation du nombre de coupures a été observée à partir de 0,6 % d'absorption d'eau dans le cas de vieillissements hydrothermiques dans de l'eau de mer (Le Duigou, 2009). Dans ce cas, alors que l'absorption d'eau restait constante (0,6 %) le nombre de coupures augmentait subitement.

(a)



(b)



**Figure IV.1 :** (a) Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique du PLA (b) Absorption d'eau en fonction du nombre de coupure de chaînes

## I.2. Propriétés mécaniques

Le suivi des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement, montre une diminution de la résistance en traction (Figure IV.2) ainsi que de l'élongation à la rupture (Figure IV.3). Il faut noter que si le PLA non vieilli possède un seuil de ductilité, ce n'est plus le cas des échantillons vieillis qui cassent avant d'atteindre ce seuil. Flory a introduit en 1945 un modèle permettant de suivre la variation de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse molaire moyenne en nombre d'un polymère selon l'équation 1 (*Flory, 1945*). Ce modèle est fréquemment utilisé pour suivre les cinétiques de dégradation des propriétés mécaniques d'un matériau (*Pegoretti, 2004-b*).

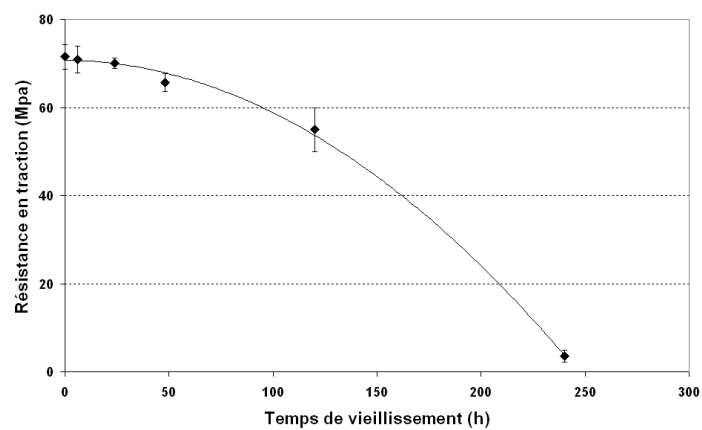
$$\sigma = \sigma^{\infty} - \frac{A}{M_n} \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Avec :  $\sigma$  la contrainte au seuil,  $\sigma^{\infty}$  et la contrainte au seuil limite pour un PLA de très haut poids moléculaire et A une constante intrinsèque déterminée expérimentalement (sa dimension est en  $\text{g.mol}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$ ).

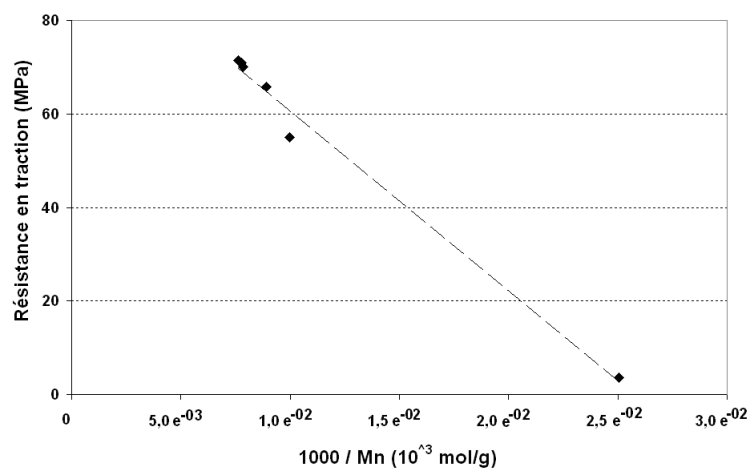
L'application du modèle de Flory au vieillissement hygrothermique du PLA, permet de calculer  $\sigma^{\infty} = 99,2 \text{ MPa}$  et  $A = 3,85.10^6 \text{ g.mol}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$ , ce qui est très proche des valeurs rapportées dans la littérature pour des copolymères à base de lactide (*Huang, 1998*).

La résilience du PLA (Figure IV.4) diminue différemment, en passant par une rupture de pente dès 48 h de vieillissement, puis la résilience devient très faible. Cette diminution semble être reliée à la fois à l'évolution du taux de cristallinité du PLA, qui augmente très fortement vers 48 h (Figure IV.6), et à la diminution de la masse molaire (Tableau IV.1, Figure IV.4-b et IV.4-c). Les deux sont d'ailleurs liés, puisque la plastification de la matrice par ses propres produits de dégradation oligomères ou par l'eau peut permettre une augmentation de la cristallinité (*Tsuji, 2001-b*). De plus ces produits de dégradation peuvent eux même cristalliser plus facilement que les chaînes macromoléculaires dont ils sont issus (phénomène de chimie cristallisation) (*Bastioli, 2005; Berthé, 2010*). Les Figures IV.4-b et IV.4-c comparent l'évolution de la résilience à celle de la masse molaire moyenne en nombre et du nombre de coupure de chaînes du PLA, respectivement. Les résultats montrent que,

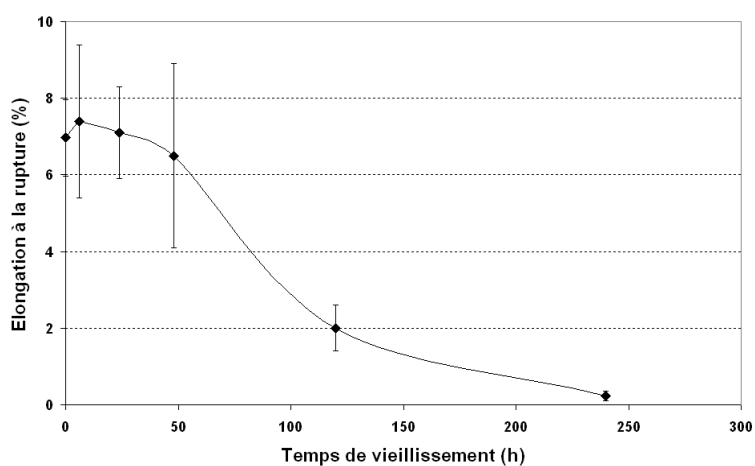
(a)



(b)

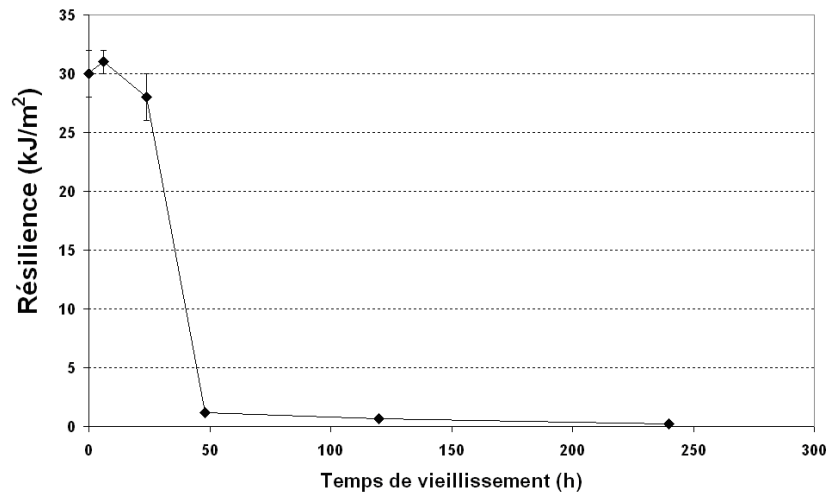


**Figure IV.2 :** Evolution de la résistance en traction en fonction (a) du temps de vieillissement hygrothermique du PLA (b) de l'inverse de la masse molaire moyenne (modèle de Flory)

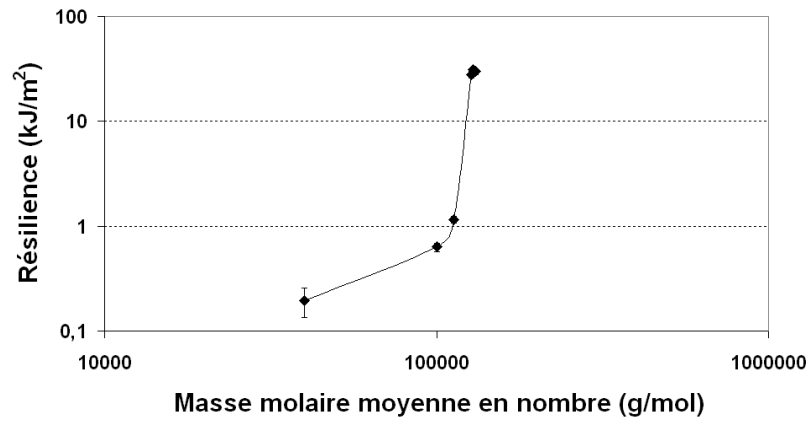


**Figure IV.3 :** Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique du PLA

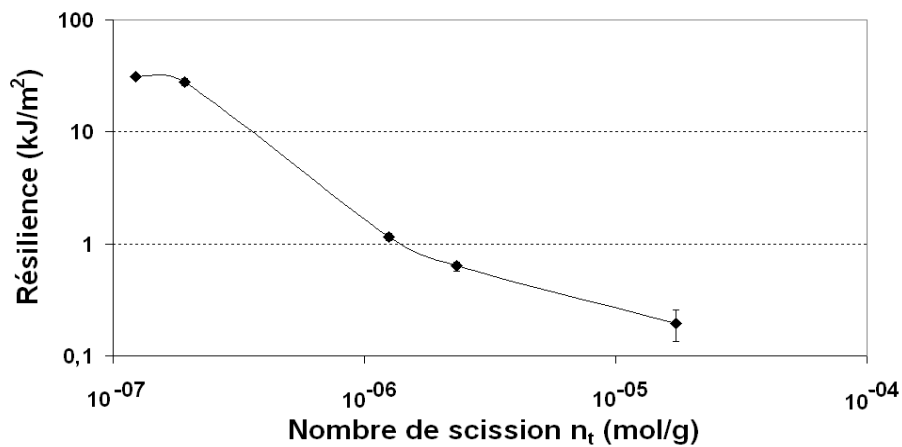
(a)



(b)



(c)



**Figure IV.4 :** Evolution de la résilience en fonction (a) du temps de vieillissement hygrothermique du PLA; (b) de la masse molaire du PLA; (c) du nombre de coupures de chaînes

Malgré la progression de l'hydrolyse, la résilience n'est pas immédiatement altérée et qu'il existe une masse molaire moyenne en nombre seuil (environ 100 000 g/mol) à partir de

laquelle la chute de la résilience est importante. En revanche, l'évolution de la résilience au-delà de ce seuil semble suivre l'évolution du nombre de coupure de chaînes.

Les résultats rapportés par la littérature sur l'évolution des propriétés mécaniques de films ou de éprouvettes haltères de PLA donnent des résultats très comparables à ceux rapportés dans cette étude malgré de légères différences expérimentales (*Ho, 1999-a; Mohd-Adnan, 2008; Copinet, 2004*). Cependant, dans le cas de films subissant des conditions de vieillissement doux ( $T = 5-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR} = 5-95\%$ ), Holm et al. ont montré que la plastification du matériau par l'eau pouvait être réversible et que les pertes de propriétés mécaniques restaient mineures pour des temps d'exposition ne dépassant pas 200 jours (*Holm, 2006*).

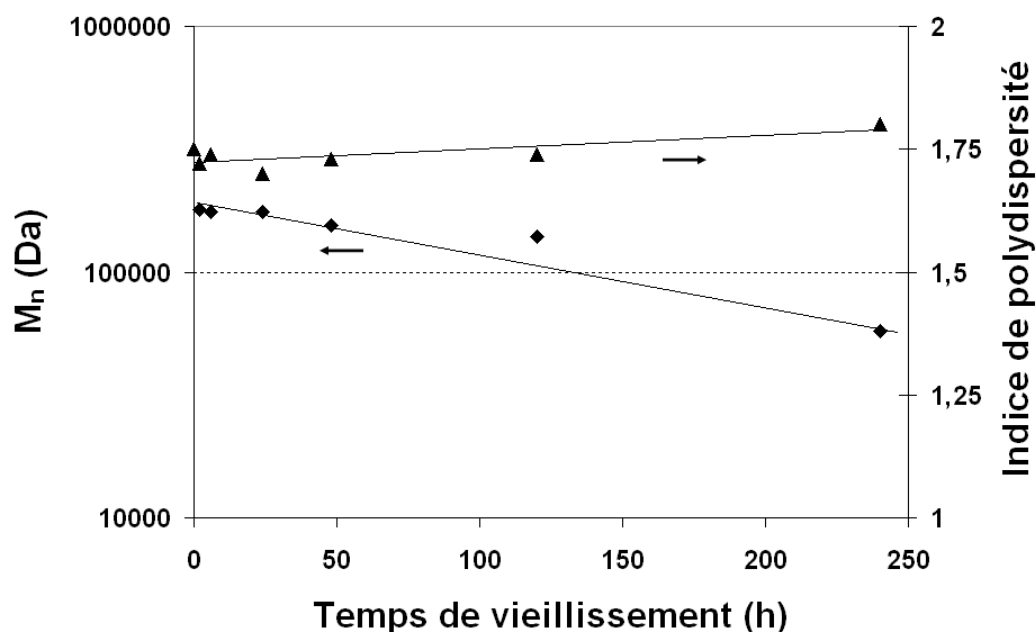
### I.3. Suivi des masses moléculaires moyennes

Le suivi des masses moléculaires moyennes des échantillons à différents temps de vieillissement (Figure IV.5) a permis de mettre en avant un mécanisme d'hydrolyse autocatalytique, donné par :

$$\ln M_{n,t} = \ln M_{n,0} - kt \quad (\text{Eq.IV.2})$$

$M_{n,t}$  est la masse molaire moyenne en nombre au temps  $t$ ,  $M_{n,0}$  est la masse molaire moyenne en nombre initiale, et  $k$  est la constante cinétique d'hydrolyse du premier ordre (en  $[\text{temps}]^{-1}$ ). Cette cinétique a déjà été rapportée pour le PLA par Pitt (*Pitt, 1979*) puis par Tsuji (*Tsuji, 2002*) dans le cas d'hydrolyses en immersion et par Mohd-Adnan (*Mohd-Adnan, 2008*) pour l'hydrolyse par vieillissement hygrothermique.

Le suivi de la perte de masse après séchage des échantillons a permis de mettre en avant l'absence d'élution de produits de dégradation, justifiant que les suivis de masses molaires moyennes puissent être effectués à partir de  $M_n$  ou de  $M_w$ . Les résultats de la régression linéaire sont résumés et détaillés dans le tableau IV.2 de façon à pouvoir être comparés aux résultats de la littérature. La constante d'ordre 1 de vitesse d'hydrolyse du PLA, à partir des masses molaires moyennes en nombre en équivalents PS est de  $1,24.10^{-6}\text{ s}^{-1}$ .



**Figure IV.5 :** Evolution des masses moléculaires moyennes en nombre et de l'indice de polydispersité pour le PLA en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (eq. PS, dans le THF, à 25 °C)

**Tableau IV.1 : Constantes de vitesse d'hydrolyse du PLA en vieillissement hygrothermique à 65 °C et 100 % d'humidité relative, à partir du suivi des masses molaires moyennes en équivalents PS (THF, à 25 °C).**

A partir du suivi de $M_n$			A partir du suivi de $M_w$		
$k$ ( $h^{-1}$ )	$k$ ( $s^{-1}$ )	$R^2$	$k$ ( $h^{-1}$ )	$k$ ( $s^{-1}$ )	$R^2$
$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$	0,91	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	0,91

Les comparaisons à la littérature se font à partir de résultats de CES (Chromatographie d'Exclusion Stérique) sur base de références PS (polystyrène). Ho et al. (*Ho, 1999-a*) ont rapporté le vieillissement de films de PLA commerciaux (Cargill-Dow et Chronopol) de 155 000, 140 000 et 77 000 Da. A une température de 55 °C et une humidité relative de 10%, les résultats extrapolés, à partir de cette publication, montrent des constantes cinétiques de l'ordre de  $0,029$  à  $0,048 \cdot 10^{-6} s^{-1}$  (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,96) soit plus de 40 fois plus lentes que dans nos conditions. Cela peut être relié à la fois à l'écart de température de 10 °C et à la forte différence d'humidité relative (10 % contre 100 %).

Copinet et al. (*Copinet, 2004*) ont étudié le vieillissement du PLA par hydrolyse à 60 °C et 100 % d'humidité relative. Dans ces conditions, les vieillissements observés sont

rapidement irréversibles. Le suivi des masses molaires moyennes en poids ont permis d'extrapoler à partir de cette publication des constantes de vitesse de l'ordre de  $0,17.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , soit 7 fois plus lentes que dans nos conditions. Ce résultat ne peut que partiellement être justifié par la faible différence de température de 5 °C. Cependant, les vieillissements effectués par Copinet et al. étant placés au-dessous de la température de transition vitreuse du PLA, on peut considérer que cela puisse influencer la cinétique.

Mohd-Adnan et al. ont réalisé des vieillissements hygrothermiques du PLA à haute température (100-130 °C) (*Mohd-Adnan, 2008*). L'extrapolation de leurs résultats à 65 °C en fonction du suivi des masses molaires moyennes en poids permet de calculer des constantes de vitesse de l'ordre de  $4,72.10^{-6} \text{ s}^{-1}$  soit 3 fois plus rapides que dans nos conditions. Cependant, il faut remarquer que cette conclusion est issue d'une extrapolation ne prenant pas en compte la possible variation d'énergie d'activation en fonction de la température, au niveau de la transition vitreuse (*Zhou, 2008*). De plus Mohd-Adnan et al. étudient des granulés au lieu de pièces massiques et sèchent directement leurs matériaux après vieillissement avant les caractérisations par CES ce qui peut augmenter l'hydrolyse des échantillons.

L'extrapolation des résultats obtenus par Weir et al., à 65 °C pour du PLA en immersion, permet de calculer une constante de vitesse d'hydrolyse de  $1,4.10^{-6} \text{ s}^{-1}$  en fonction du suivi de  $M_w$  (et de  $8,2.10^{-7} \text{ s}^{-1}$  en fonction du suivi de  $M_n$ ) (*Weir, 2004-a*). Ces valeurs sont très proches des résultats rapportés dans notre étude. Ce résultat est assez inattendu. En effet, pour une température donnée, les tests hygrothermiques sont plus dégradants que les tests hydrothermiques correspondants, ce qui a été démontré pour le PET (*Allen, 1991, Edge, 1991*) et le PLA. (*Mohd-Adnan, 2008*). Cependant, l'étude de Weir et al. est réalisée sur un PLA différent de celui de notre étude (Resomer-26033, Boehringer Ingelheim) susceptible d'avoir un ratio d'énantiomère L/D lactide différent, ce qui peut justifier des différences de cinétique d'hydrolyse (*Weir, 2004-a*). De plus, les plaques vieilles dans cette publication, ont des épaisseurs de 800  $\mu\text{m}$ , ce qui peut favoriser la catalyse à cœur par rapport aux conditions expérimentales (*Von Burkersroda, 2002*).

La cinétique d'ordre 1 du suivi des masses molaires en équivalents PLA donne une constante cinétique de  $1,3.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , avec un coefficient de corrélation de 0,93. De plus, la cinétique, d'ordre dégénéré, d'augmentation du nombre de coupures de chaînes conduit à une constante de  $5,85.10^{-10} \text{ s}^{-1}$ , selon un coefficient de corrélation de seulement 0,87 et permet d'accéder à la constante d'hydrolyse d'ordre 2 de réaction des molécules d'eau avec les groupements esters de  $4,51.10^{-10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (pour le même coefficient de corrélation). Ces



résultats sont en bonne corrélation avec ceux rapportés sur le PET par hydrolyse en immersion à 60 °C où la constante d'hydrolyse d'ordre 2 de réaction des molécules d'eau avec les groupements esters est de  $7,7.10^{-10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (*Mc Mahon, 1959*).

Pour plus de précisions, un plus grand nombre d'essais devraient être réalisés, cependant le coefficient de corrélation de la régression semble indiquer que l'équation générale (Equation I.12) démontrée dans le chapitre 1 (paragraphe 5.2.2), n'est pas vérifiée. Les différents essais de corrélations sur les résultats du PLA amènent à une équation du type :

$$\ln(n_t) = A \ln(t) + B \quad (\text{Eq.IV.3})$$

Avec  $A = 1,31$  et  $B = -29,51$  et ce selon un coefficient de corrélation de 0,95. Cependant, il n'a pas été possible de fournir un mécanisme pouvant justifier de ces évolutions.

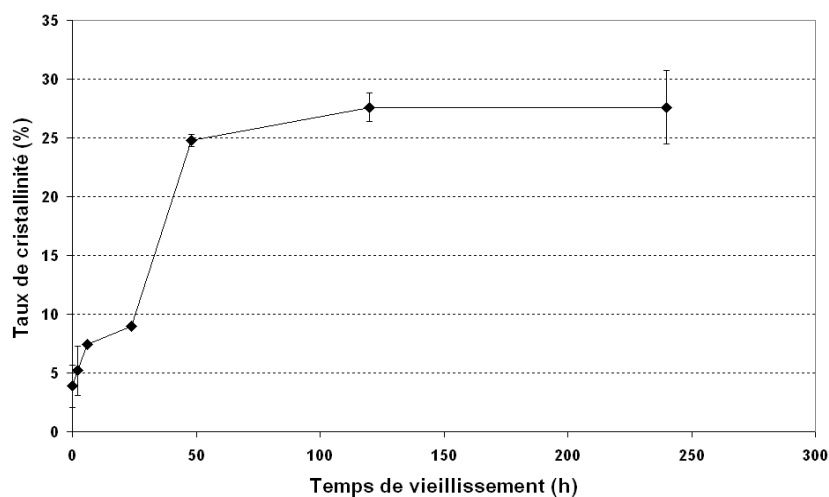
#### **I.4. Taux de cristallinité**

Le taux de cristallinité (Figure IV.6) a été déterminé à partir de la première montée en température, de façon à pouvoir être directement relié aux propriétés mécaniques. Le taux de cristallinité évolue significativement jusqu'à 48 h de vieillissement (en passant de 9 % à 25 %) puis il reste quasiment constant.

La littérature montre que l'hydrolyse du PLA, à des températures proches de sa température de transition vitreuse, conduit à une augmentation de cristallinité et que ce phénomène peut-être accentué par celui de la chimi-cristallisation (*Tsuji, 1996*). La chimi-cristallisation correspond à la cristallisation d'espèces oligomères issues de l'hydrolyse de la matrice (*Tsuji, 1996*). Il faut noter que cet effet est habituellement accompagné d'un pic exothermique au niveau de la transition vitreuse qui n'a pas été observé pour ces échantillons. Ainsi, il semblerait que le PLA peut recuire lorsqu'il est soumis à des conditions de vieillissement hygrothermique.

Concernant les températures de fusion et de cristallisation froide du PLA, elles restent quasiment constantes tout au long du vieillissement (respectivement 152°C et 119°C). Le phénomène de cristallisation froide disparaît à partir de 24h de vieillissement. Ainsi, il semblerait que les cristaux formés lors du recuit en test hygrothermique soient identiques à

ceux formés lors de la cristallisation au moment de l'étape de mise en forme. De plus, on peut en conclure que les lamelles cristallines ne sont pas significativement attaquées par l'hydrolyse. En effet, la littérature rapporte que ce sont préférentiellement les phases amorphes qui sont attaquées par l'hydrolyse (*Tsuji, 1996*).



**Figure IV.6 :** Evolution de le taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique du PLA

## I.5. Conclusion

Le vieillissement hygrothermique du PLA à 65 °C et 100 % d'humidité relative montre des tendances similaires à celles de la littérature concernant les propriétés mécaniques, la cristallinité et les masses molaires moyennes. En effet, alors que la cristallinité augmente significativement, la masse molaire diminuent très rapidement en fonction du temps, et ce selon une cinétique d'ordre 1. Le modèle de Flory a pu être appliqué et les constantes cinétiques d'hydrolyse dans ces conditions ont pu être calculées et comparées aux résultats de la littérature.

## **II. Caractérisation du vieillissement hygrothermique de mélanges réactifs à base PLA**

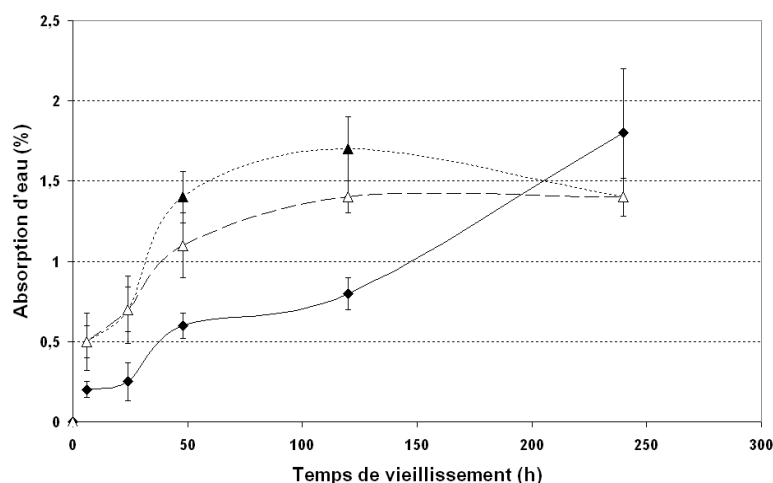
### **II.1. Etude du vieillissement hygrothermique de mélanges réactifs à base d'agents de polycondensation**

La réticulation du PLA peut être un bon moyen de diminuer la diffusion d'eau lors du vieillissement hygrothermique. On espère ainsi augmenter la durabilité des matériaux obtenus. De plus, la possibilité d'augmenter la masse moléculaire de ces matériaux, permet d'envisager un retard dans la diminution de leurs propriétés mécaniques (*Bellenger, 1995*). Deux mélanges à base de PLA sont testés ayant pour fractions massiques 3 % de PMAH et 1 % de SMGA, notés respectivement PMAH-3 et SMGA-1. Les résultats sont présentés en se référant au PLA pur. Ces résultats servent de référence aux tests de vieillissements réalisés sur des mélanges à base de PLA/PeCL additivés d'agents de polycondensation, dans le paragraphe 3.3.2 de ce chapitre. Il faut noter que la présence de forts taux de branchement dans ces matériaux a été montrée dans le chapitre 3 à l'aide du suivi des modules de conservation en DMTA ainsi que de l'évolution des propriétés à l'état fondu (Chapitre 3, paragraphe 3.1.5).

#### **II.1.1. Absorption d'eau**

La comparaison de l'absorption des matrices fortement branchées avec celle du PLA pur (Figure IV.7), montre que la prise d'eau est plus importante dans le cas des matrices branchées, jusqu'à 120 h de vieillissement. Cette observation n'est pas cohérente avec ce qui était attendu. Cependant, si on considère l'absorption d'eau comme un phénomène dynamique, où l'eau est échangée entre la vapeur d'eau de l'autoclave et le matériau vieilli, alors on peut envisager que des matériaux fortement branchés puissent contenir plus d'eau que les matériaux purs et pour des temps de vieillissements identiques. En effet, l'eau a également moins d'aptitude à diffuser hors de la matrice. Cependant, en suivant cette hypothèse, ces phénomènes devraient a priori s'équilibrer, dans la mesure où la facilité de diffusion vers le cœur de la matrice et celle vers l'extérieur devraient être diminuées de façon comparable. Cela suggère que d'autres phénomènes peuvent être mis en jeu lors de ces vieillissements. Pour 240 h de vieillissement, une stabilisation de l'absorption en eau est observée pour le mélange PMAH-3, suggérant que la possible fissuration osmotique rapportée

pour le PLA ne se produit pas en présence de forts taux de branchement. Par contre, une légère diminution est mise en évidence pour le mélange SMGA-1 suggérant l'élution d'oligomères dans le milieu de vieillissement.



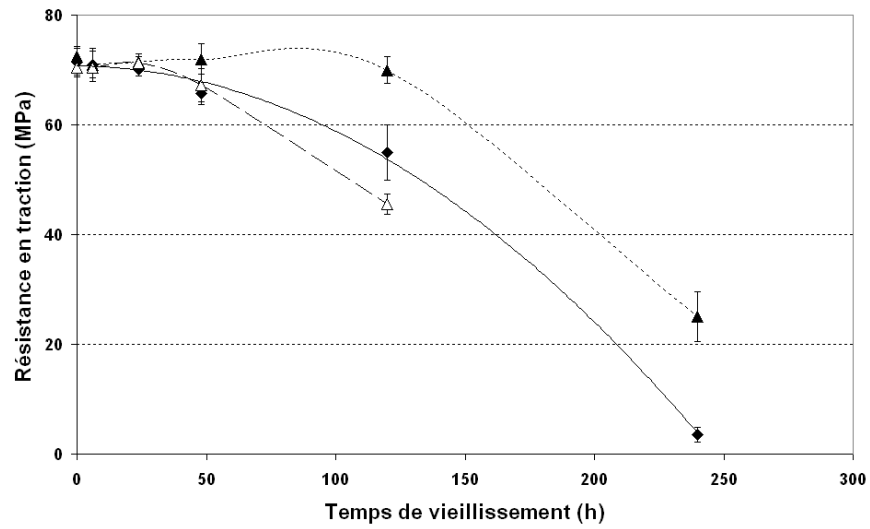
**Figure IV.7 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) SMGA-1; (Δ) PMAH-3**

## II.1.2. Propriétés mécaniques

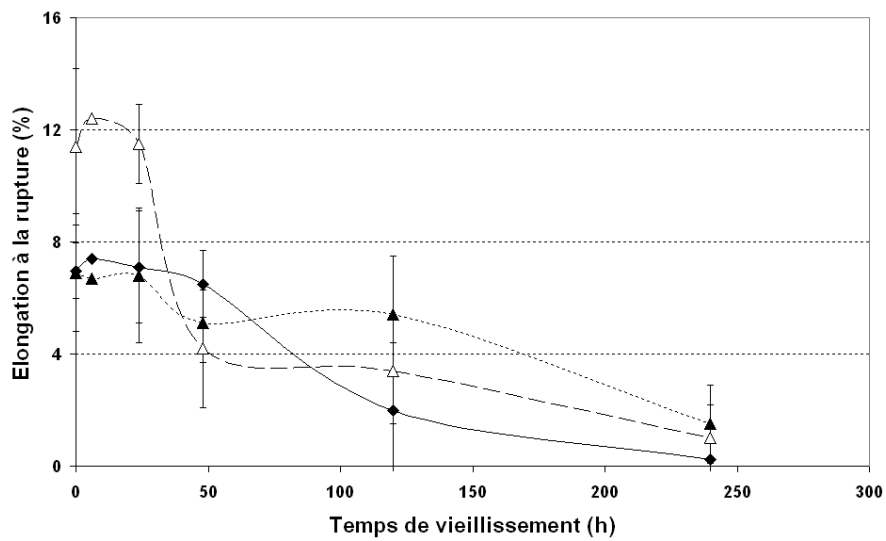
Le suivi des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement (Figures IV.8 et IV.9), montre que ces matériaux ont la même résistance en traction, ce qui peut sembler inattendu dans la mesure où les réactions susceptibles de se produire entre les groupements fonctionnels terminaux du PLA et les agents de polycondensation ne sont pas identiques et que les taux de branchement sont a priori différents selon qu'il s'agisse du PMAH ou du SMGA (Chapitre 3, paragraphe 3.1.5).

Durant le vieillissement, une diminution de la résistance en traction ainsi que de l'élongation à la rupture sont observées. Ces diminutions sont assez progressives sauf dans le cas de la matrice branchées à l'aide de SMGA où la résistance en traction est maintenue plus longtemps, avant de diminuer fortement vers 120 h de vieillissement.

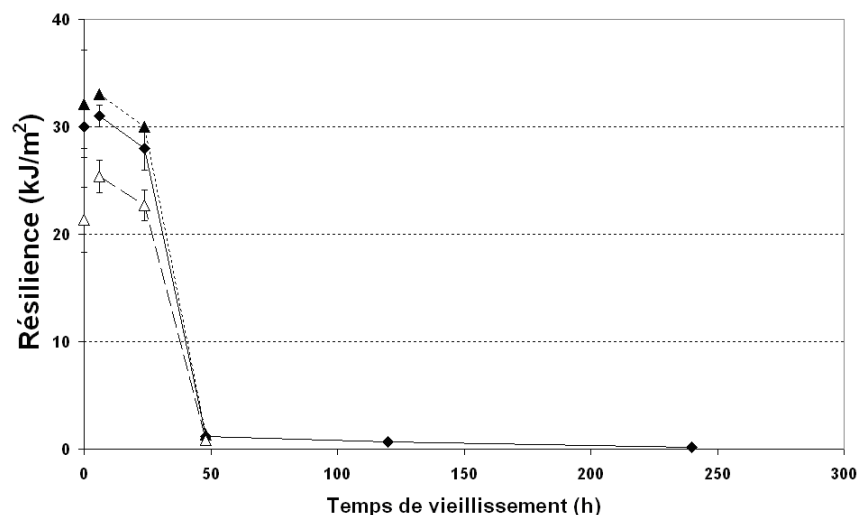
L'évolution de la résilience des matériaux (Figure IV.10) est très semblable à celle du PLA pur. Elle diminue très fortement jusqu'à 48 h de vieillissement. Une légère augmentation de la résilience, en particulier du mélange contenant 3% PMAH, met également en avant un possible effet plastifiant de l'eau. Ce phénomène semble légèrement plus prononcé dans la matrice contenant du PMAH. Le Chapitre 3 a pourtant montré que le taux de branchement était faible comparé aux mélanges à base de SMGA (Chapitre 3 paragraphe 3.1.5).



**Figure IV.8 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) SMGA-1; (Δ) PMAH-3**



**Figure IV.9 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) SMGA-1; (Δ) PMAH-3**

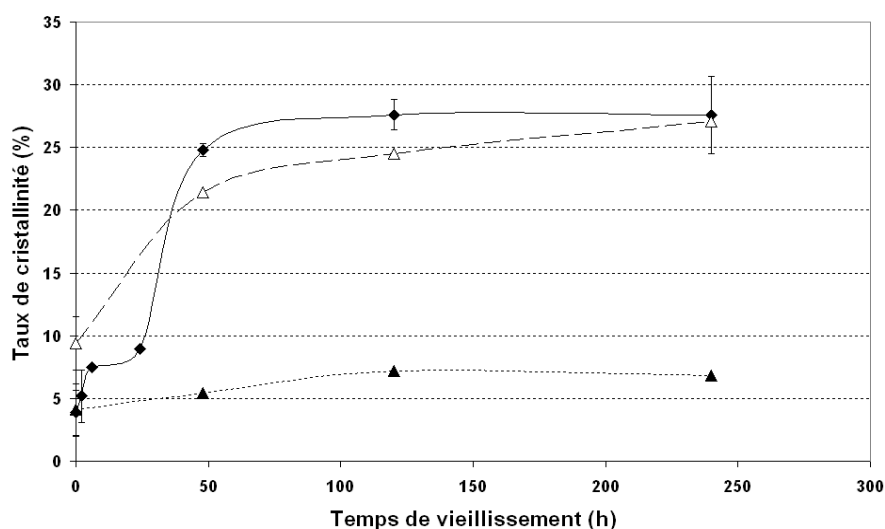


**Figure IV.10 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) SMGA-1; (Δ) PMAH-3**

### II.1.3. Taux de cristallinité

Si toutes les cristallinités augmentent au cours du vieillissement (Figure IV.11), celle du mélange à base de SMGA augmente nettement plus faiblement que les autres. Ce phénomène peut être attribué au taux de branchement élevé de ce mélange comparé à celui à base de PMAH. En revanche, les quantités d'eau absorbées, susceptible de plastifier le PLA, ne permettent pas d'expliquer ce phénomène puisque le mélange à base de SMGA en contient plus que les autres. Le mélange à base de SMGA cristallise donc beaucoup moins facilement que le PLA vierge et le mélange à base de PMAH, ce qui semble être dû à son degré de branchement.

La température de cristallisation à froid des PLA additivés reste quasi inchangée au cours du vieillissement vers 120°C. A partir de 48h de vieillissement, le phénomène de cristallisation froide disparaît. Cette observation peut être reliée au phénomène de recuit durant le test de vieillissement qui permet une augmentation du taux de cristallinité du PLA. Ainsi le matériau est déjà substantiellement cristallisé et aucun phénomène de cristallisation froide n'est observé lors de la première chauffe. Enfin, le pic de fusion n'évolue pas significativement en fonction du vieillissement aux alentours de 152°C..



**Figure IV.11** : Evolution de le taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) SMGA-1; (Δ) PMAH-3

#### II.1.4. Conclusion

L'effet de polymères fonctionnels sur l'évolution des propriétés lors du vieillissement de mélanges à base de PLA a permis de mettre en avant une stabilisation de l'absorption d'eau, pour les mélanges à base de PMAH et de SMGA ainsi qu'un maintien de la résistance en traction. On note également une diminution de la chimi-cristallisation du PLA dans le cas des mélanges à base de SMGA.

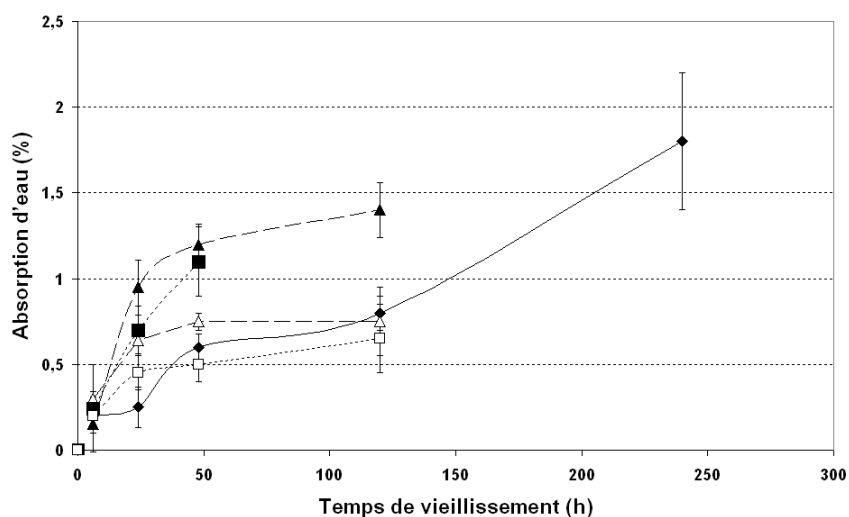
### II.2. Etude du vieillissement hygrothermique du PLA irradié sous rayons gamma en présence de monomères photo-réticulants

Cette partie concerne la réticulation du PLA sous rayons gamma en présence de monomères photo-réticulants (TAIC, présenté au Chapitre 2). Ces résultats sont comparés aux précédents concernant les matrices réticulées par polycondensation. La réticulation des polyesters incorporant du TAIC, dans nos conditions expérimentales, a été démontrée dans le chapitre précédent dans le cas des mélanges PLA/PeCL (Chapitre 3, paragraphe 3.2.4). Il faut noter que ces réticulations s'accompagnent également de dégradations dues aux coupures de chaînes sous irradiation. Les mélanges testés sont conditionnés de deux façons différentes au moment de leur irradiation, soit sous forme de granulés (pré-irradiation) soit sous forme d'éprouvettes haltères (post-irradiation). Deux fractions massiques de TAIC sont testées 1 et 3 %. Enfin, deux intensités d'irradiation sont comparées 10 et 25 kGy.

### II.2.1. Absorption d'eau

L'absorption d'eau des matrices de PLA réticulées (Figure IV.12) montre une augmentation asymptotique des masses mesurées, semblant décrire un palier d'absorption à partir de 48 h de vieillissement. Seul l'échantillon 3-10-G se fragmente dès 48 h de vieillissement et ne peut être testé au-delà. Les autres échantillons irradiés se cassent au-delà de 120 h, en revanche, les éprouvettes haltères réticulées se cassent durant le test de vieillissement et ne peuvent permettre de suivre l'absorption en eau. Le fait que des éprouvettes haltères réticulées, sensées absorber moins d'eau, et donc être moins sensibles au vieillissement, se cassent rapidement durant un test de vieillissement, peut être expliqué par la dégradation de ces matériaux lors de l'étape d'irradiation. De plus, dans le cas des échantillons à base de granulés irradiés, les conditions d'injection sont plus sévères que celles du PLA.

La comparaison de l'évolution des masses montre que les matériaux pré-irradiés absorbent plus d'eau que le PLA non irradiée, qui absorbe lui-même plus d'eau que les matériaux irradiés après mise en forme. Cette tendance est logique dans l'hypothèse où aucune perte de masse n'est reliée à une élution d'oligomères hors des éprouvettes haltères.

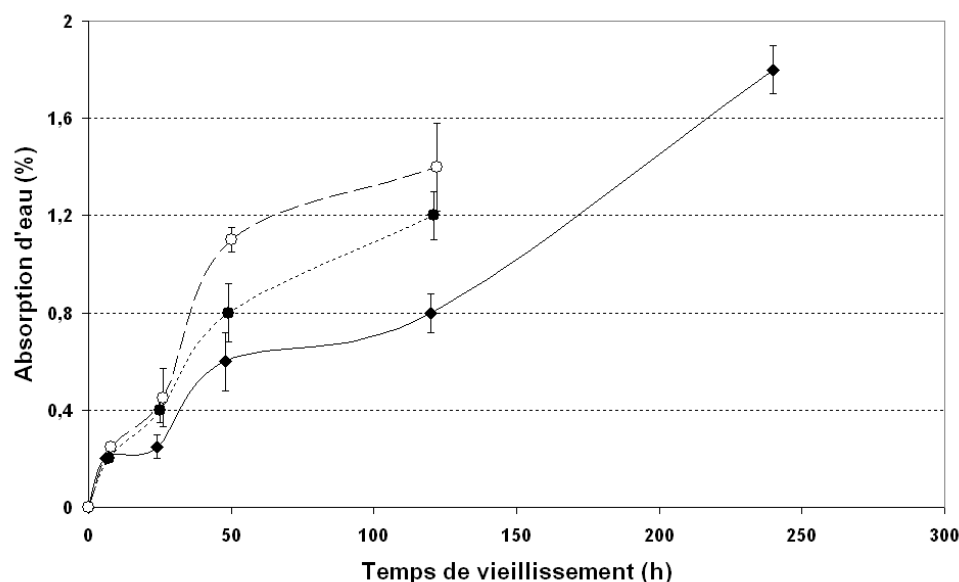


**Figure IV.12 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (▲) 1-25-G; (Δ) 1-25-B; (■) 3-10-G; (□) 3-10-B**

Les éprouvettes haltères non réticulées, dont la dégradation, est la plus grande au cours de la mise en œuvre, sont celles qui absorbent le plus d'eau. En revanche, les éprouvettes haltères réticulées, même si elles ont été dégradées lors de leur mise en forme, semblent



absorber moins d'eau. Cette hypothèse semble être confirmée par les résultats des éprouvettes haltères irradiées en l'absence de TAIC (Figure IV.13) dont l'absorption d'eau est similaire à celle des éprouvettes haltères issues de granulés irradiés en présence de TAIC (non réticulées). Dans les deux cas, l'absorption d'eau est importante, et les évolutions de ces absorptions sont très similaires à celle du PLA.



**Figure IV.13 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) 10-G; (○) 25-G**

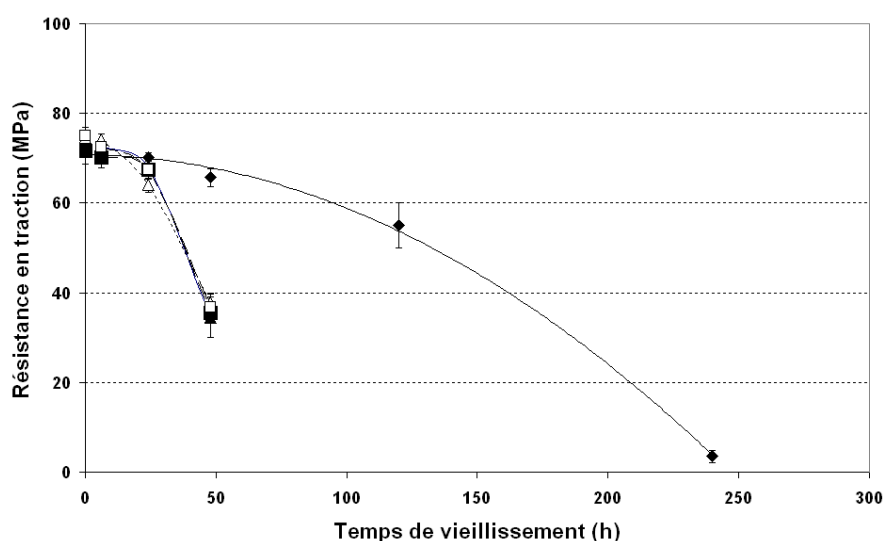
Comme dans le cas des matrices additivées par des agents de polycondensation, les résultats suggèrent que la présence de réticulations peut influencer sur l'absorption d'eau. Cependant, dans le cas des additifs de polycondensation, l'absorption d'eau mesurée est plus forte que celle du PLA pur. Pour des matrices réticulées après irradiation sous rayons gamma, la prise d'eau est légèrement plus faible que le PLA. Or on sait que dans ce cas, la réticulation s'accompagne également d'une dégradation pouvant rendre le matériau plus hydrophile. L'explication de ces différences, d'un point de vue quantitatif, pourrait trouver son origine dans la mesure du nombre de réticulations effectives pour chaque mélange.

## II.2.2. Propriétés mécaniques

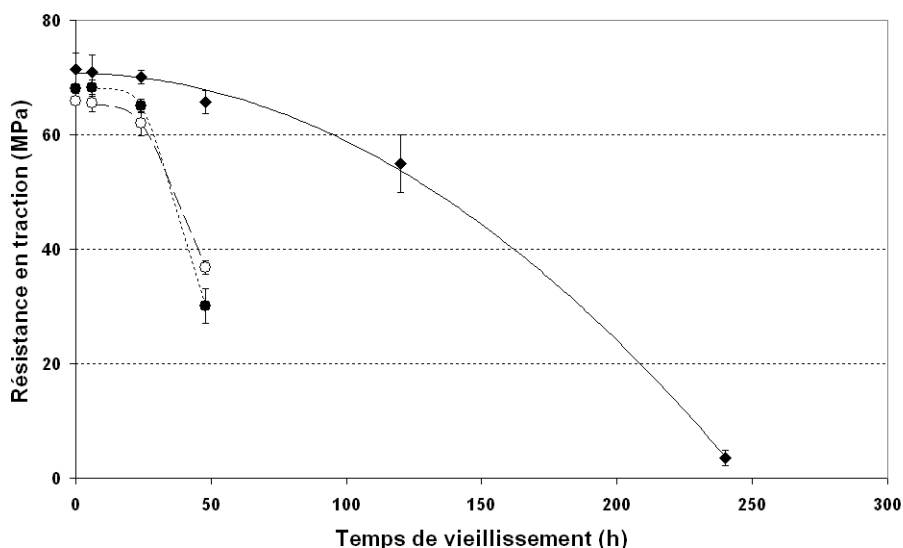
Les propriétés mécaniques initiales montrent que les matériaux à base de monomères photo-réticulants ont des résistances en traction qui sont très proches de celle du PLA (Figure IV.14). Une diminution de la résistance en traction est observée en fonction du vieillissement. Les matériaux irradiés deviennent rapidement cassants dès 48 h de vieillissement. Aucun

matériau ne semble présenter le comportement observé dans le cas du PLA réticulé par du SMGA, dont la résistance en traction est maintenue durant le vieillissement. Dans le cas des échantillons réticulés en présence de monomères photo-réticulants, cette observation peut être reliée aux dégradations engendrées par l'irradiation. Ainsi il se pourrait que les zones amorphes les plus sensibles à l'eau puissent contrôler la durée d'utilisation des matériaux, dans ces conditions. Par ailleurs, Phong et al. ont montré que le taux de gel d'échantillons de PLA réticulés et hydrolysés, diminuait en fonction du temps d'hydrolyse (*Phong, 2010*).

Cette dégradation étant identique pour tous les matériaux irradiés, il est possible que la présence de réticulations n'influence pas significativement la tenue des propriétés mécaniques au vieillissement hygrothermique (mais seulement l'absorption en eau). Cette hypothèse semble être confirmée par le suivi des propriétés mécaniques des matériaux irradiés en l'absence de TAIC (Figure IV.15). En effet, ces derniers cassent aussi rapidement que les matériaux réticulés en présence de TAIC.



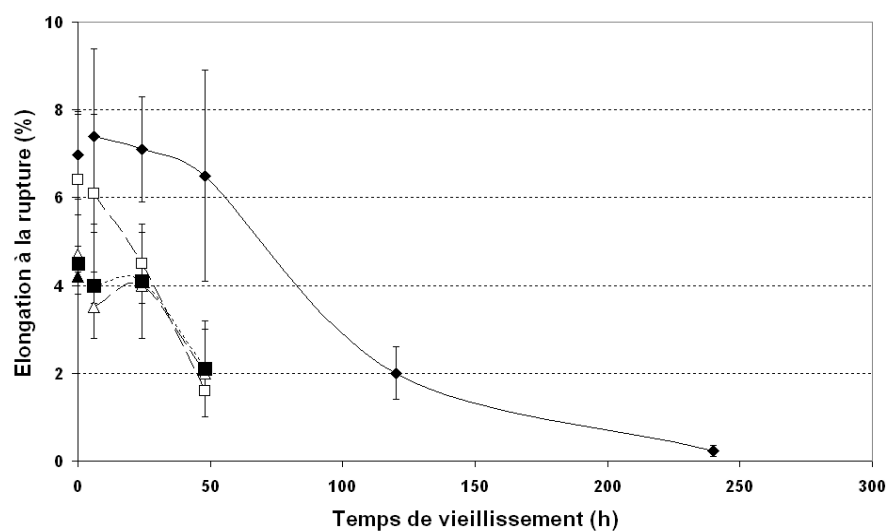
**Figure IV.14 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) 1-25-G; (△) 1-25-B; (■) 3-10-G; (□) 3-10-B**



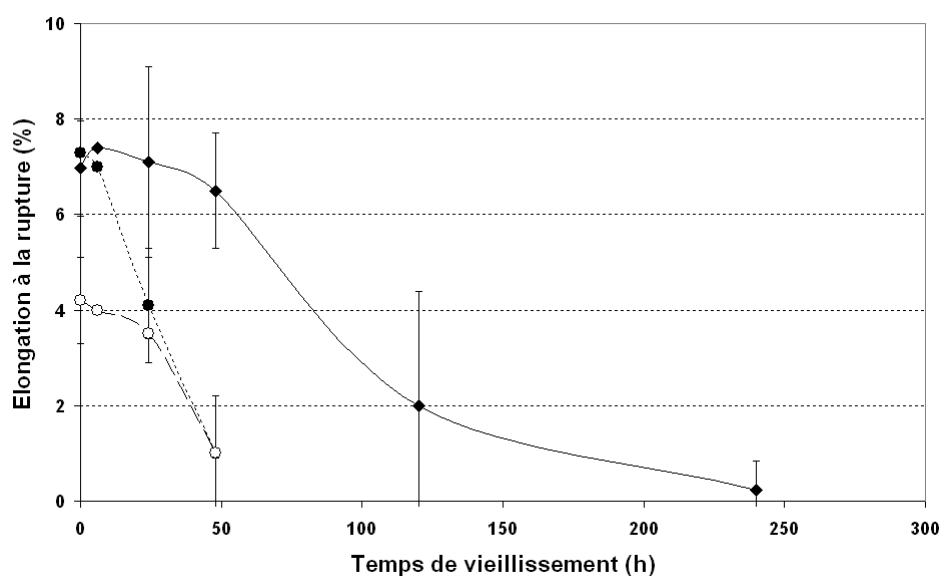
**Figure IV.15 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) 10-G; (○) 25-G**

L'élongation à la rupture (Figures IV.16 et IV.17) et la résilience initiale des mélanges réticulés (Figures IV.18 et IV.19) sont plus faibles que celle du PLA. Cela reste inchangé au cours du vieillissement. En revanche, la résilience initiale des matériaux post-irradiés est plus haute que celle des matériaux pré-irradiés. Cela semble cohérent à la vue du plus haut degré de réticulation des matériaux post-irradiés (comme démontré dans le cas des mélanges PLA/PeCL dans le chapitre 3 au paragraphe 3.2.4 et 3.2.6). Par ailleurs, ce résultat peut également être relié à la dégradation des matrices, qui est inversement proportionnelle à la résilience. En effet, les matrices pré-irradiées nécessitent des conditions de mise en forme plus dégradantes que les post-irradiées. Notons également, que l'incorporation de TAIC semble avoir une très faible influence sur la résilience, mais que cette dernière diminue en fonction du taux de TAIC.

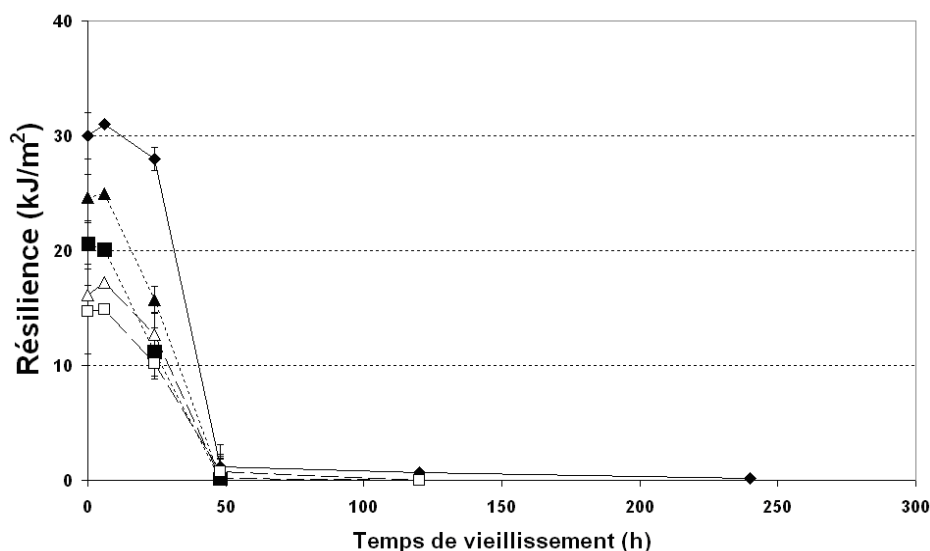
La Figure IV.19 montre que la résilience initiale des matériaux pré-irradiés en l'absence de TAIC, est nettement diminuée. Ce résultat est inattendu dans la mesure où aucune réticulation n'est anticipée dans ces matériaux et qu'ils ont été injectés dans des conditions peu dégradantes, identiques au PLA. Cependant, la littérature rapporte que le PLA subit des coupures de chaînes de façon prépondérante sous rayonnement gamma, en l'absence de monomères photo-réticulants (*Nugroho, 2001*). Par ailleurs, au cours du vieillissement, la résilience des matériaux pré-irradiés en l'absence de TAIC augmente légèrement mais il est difficile de porter une analyse compte tenu des écarts type.



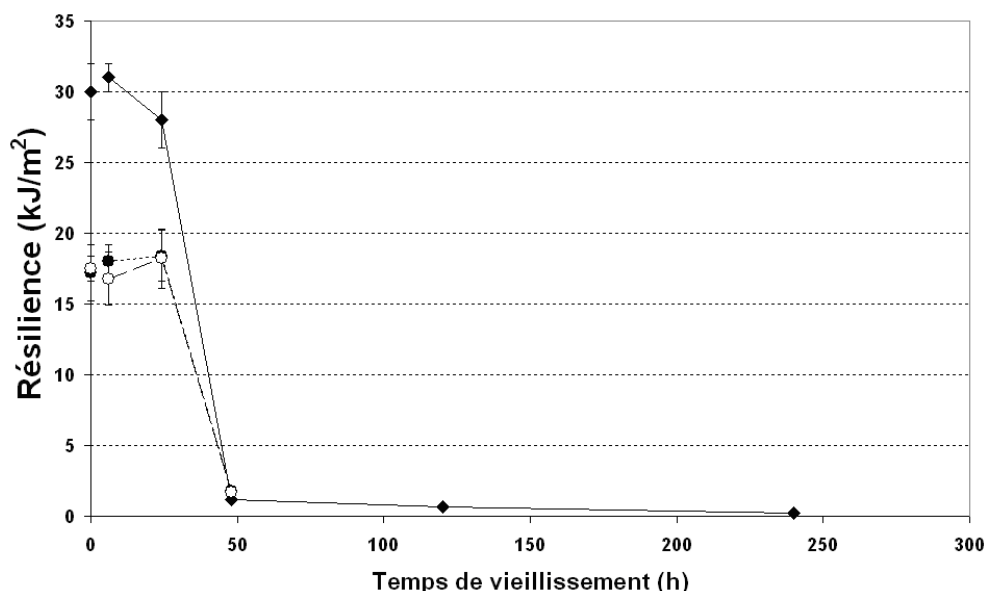
**Figure IV.16 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) 1-25-G; (△) 1-25-B; (■) 3-10-G; (□) 3-10-B**



**Figure IV.17 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) 10-G; (○) 25-G**



**Figure IV.18 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (▲) 1-25-G; (△) 1-25-B; (■) 3-10-G; (□) 3-10-B**



**Figure IV.19 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (●) 10-G; (○) 25-G**

L'évolution des propriétés mécaniques montre que la baisse d'absorption d'eau obtenue par réticulation ne permet pas d'induire une augmentation de la durabilité des matériaux. En revanche la dégradation provoquée par l'irradiation semble être l'origine de la perte des propriétés mécaniques. Pour confirmer cette hypothèse, la réalisation de temps de vieillissement intermédiaires serait nécessaire.

La comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques à la littérature montre une certaine contradiction. En effet, assez récemment Phong et al. (*Phong, 2010*) ont mis en

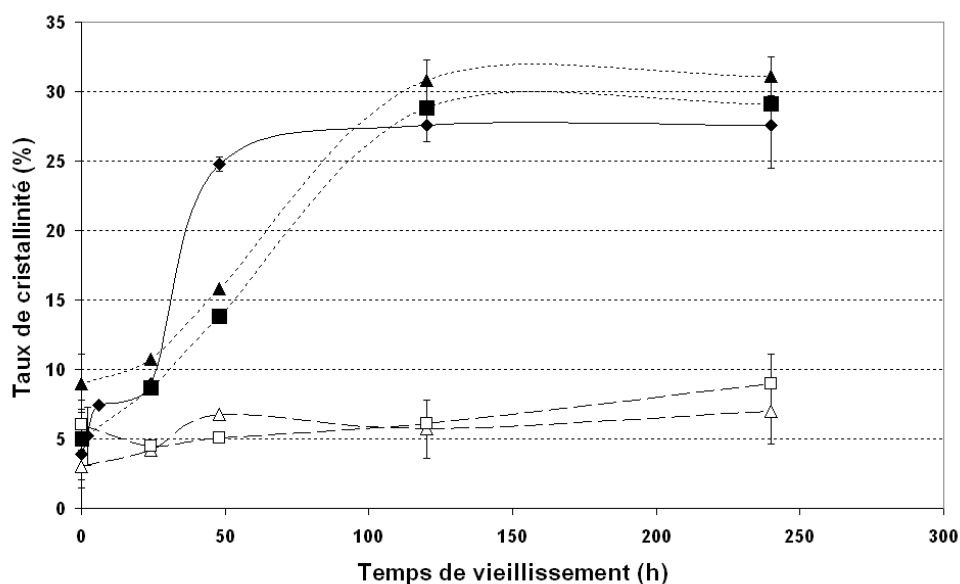
évidence l'intérêt d'utiliser des monomères photo-réticulants pour améliorer la résistance à l'hydrolyse du PLA. Leurs résultats encourageants ont montré un maintien total des propriétés mécaniques, une baisse de l'absorption en eau ainsi que la disparition du phénomène d'élution de produits de dégradation. Cependant, Phong et al. ont incorporé de forts taux de monomères photo-réticulants et utilisé des doses d'irradiation faibles, conduisant à de forts taux de gels. Ceci peut être justifié par le fait que le test d'hydrolyse utilisé par Phong et al. (immersion à 37 °C, soit en dessous de la température de transition vitreuse) soit différent (*Phong, 2010*). En se basant sur cette publication, on peut donc en conclure que des taux de réticulation élevés pourraient permettre d'atteindre nos objectifs concernant la tenue à l'eau des propriétés mécaniques à l'hydrolyse, à condition d'utiliser des doses d'irradiation peu élevées. Cependant, de tels taux de réticulation ne permettraient a priori pas d'atteindre les résiliences imposées par notre cahier des charges. Enfin, notons que dans le cadre de cette étude, la biodégradabilité ne doit pas être perdue, ce qui n'est pas le cas dans les travaux de Phong et al. (*Phong, 2010*).

### II.2.3. Taux de cristallinité

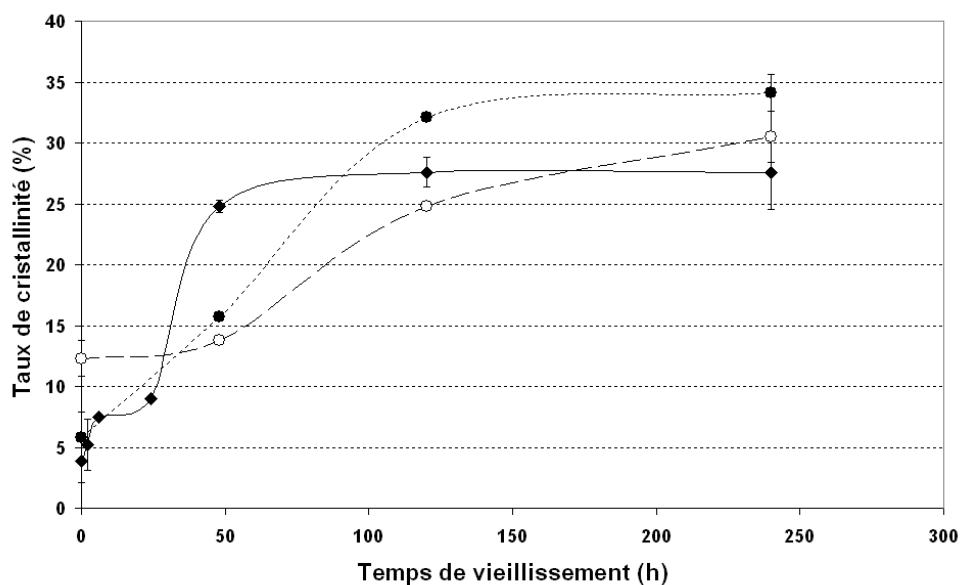
L'évolution du taux de cristallinité des matériaux semble pouvoir s'expliquer, tout comme les propriétés mécaniques, en considérant la coexistence de réticulations et de dégradations au sein du matériau. Les cristallinités initiales des matériaux sont quasiment identiques (Figures IV.20 et IV.21). Les matériaux pré-irradiés ont des cristallinités bien plus importantes que ceux post-irradiés. Cela peut être dû à une mobilité plus importante des chaînes dans le cas des éprouvettes haltères issues de granulés irradiés. Ces derniers échantillons sont en effet plus dégradés, ce qui suggère que d'éventuels oligomères issus de cette dégradation peuvent plastifier légèrement ces matrices. La comparaison de l'évolution du taux de cristallinité des matériaux irradiés sous forme d'éprouvettes haltères avec celle des matériaux additivés de SMGA (Figures IV.11 et IV.20) montre une évolution quasi identique du taux de cristallinité. Il faut cependant remarquer que les matériaux post-irradiés contenant du TAIC ont des zones réticulées et d'autres qui sont seulement dégradées. Ainsi, deux comportements antagonistes peuvent être observés au niveau de l'aptitude à la cristallisation de ces matériaux.

Par ailleurs, la température de cristallisation froide des PLA additivés est abaissée. Elle passe de 119 °C pour le PLA pur à 115 °C pour les échantillons obtenus à partir de granulés irradiés à 10 kGy et 103 °C pour ceux irradiés à 25 kGy. Les effets combinés du conditionnement lors de l'irradiation et de la mise en forme ultérieure des granulés semble

indiquer que les échantillons issus des granulés irradiés possèdent une température de cristallisation froide plus basse. Les évolutions des températures de cristallisation froide et de fusion en fonction du vieillissement ne sont pas significatives.



**Figure IV.20 : Evolution de le taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) 1-25-G; (Δ) 1-25-B; (■) 3-10-G; (□) 3-10-B**



**Figure IV.21 : Evolution de le taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) 10-G; (○) 25-G**

#### II.2.4. Conclusion

L'étude de l'effet de monomères photo-réactifs ainsi que de l'irradiation gamma sur l'évolution des propriétés lors du vieillissement du PLA a permis de mettre en avant que tous les mélanges étudiés possèdent une durée d'utilisation plus courte que le PLA. L'absorption d'eau des échantillons pré-irradiés sont significativement plus fortes alors que celles de échantillons post-irradiés sont légèrement plus faibles que celle du PLA. La chute des propriétés mécaniques est également plus prononcée que dans le cas du PLA. Le phénomène de recuit observé en DSC est moins prononcé pour les échantillons post-irradiés.

#### **II.3. Conclusion sur l'amélioration de la tenue à l'eau du PLA par réticulation**

L'utilisation d'agents de polycondensation et de monomères photo-réticulants avait pour objectif de diminuer la diffusion de l'eau dans le PLA afin d'en réduire les effets. Cette approche pourtant innovante, n'a donné que peu d'améliorations. Parmi les deux agents de polycondensation testés, seul le SMGA a permis une amélioration relative avec un maintien prolongé de la résistance en traction du PLA et une stabilisation de la prise d'eau. L'étude de l'effet de monomères photo-réactifs a également été peu concluante, à cause de la nécessité d'utiliser des irradiations gamma auxquelles les PLA sont sensibles. Tous les mélanges étudiés dans ces conditions possèdent une durée d'utilisation plus courte que le PLA et ce, quel que soit le type de conditionnement utilisé (pré- ou post-irradiation). De plus, la cinétique de perte des propriétés mécaniques est plus élevée que celle du PLA vierge. Seuls les échantillons post-irradiés présentent des absorption d'eau légèrement plus faibles que celle du PLA sur les premiers temps de vieillissement. Le phénomène de recuit observé sur le PLA durant le vieillissement hygrothermique est cependant moins prononcé pour les échantillons à base de SMGA ou ceux qui sont post-irradiés en présence de monomères photo-réactifs.

Le paragraphe suivant s'intéresse à une autre voie d'amélioration de la tenue à l'eau du PLA par mélange avec divers polymères. Les mélanges caractérisés ont été sélectionnés dans le chapitre 3 pour leur résilience. On distingue d'une part les mélanges incorporant un modifiants au choc de type de BSTR150 et d'autre part des mélanges à base de PBS ou de P $\epsilon$ CL.



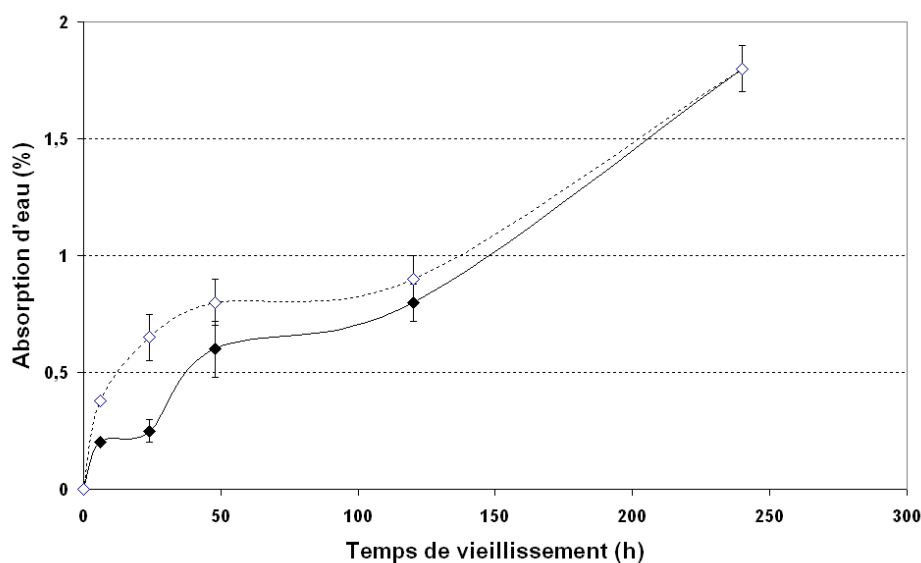
### III. Caractérisation du vieillissement hygrothermique de mélanges polymères à base de PLA

#### III.1. Etude du vieillissement hygrothermique d'un mélange PLA / modifiant au choc

Cette partie teste la tenue dans le temps des propriétés de matériaux à base de PLA dont la tenue au choc est améliorée par mélange avec un agent modifiant au choc, noté BSTR150 et présenté dans le Chapitre 2. Dans le Chapitre 3, nous avons montré que le mélange contenant 5 % en masse de BSTR150 possède la meilleure résilience. Il sera noté BSTR150-5. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux du PLA.

##### III.1.1. Absorption d'eau

L'absorption d'eau du mélange (Figure IV.22) est légèrement supérieure à celle du PLA. Ceci peut être attribué à la fois à la nature hydrophile du BSTR150 (copolymères éthylène-co-acrylique) comme rapporté par la littérature (*Tsuji, 2007*) .

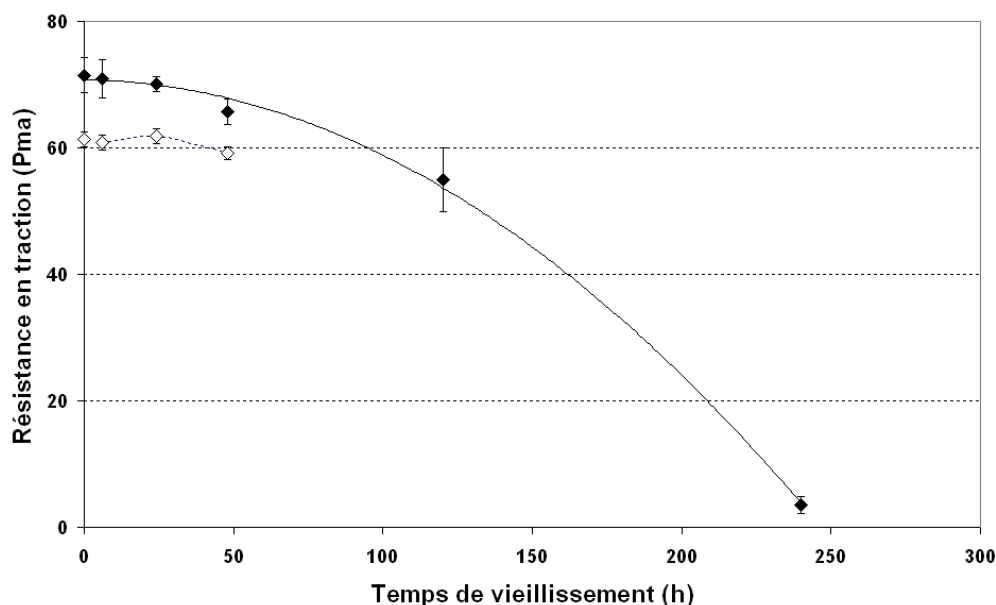


**Figure IV.22 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (◇) BSTR150-5**

##### III.1.2. Propriétés mécaniques

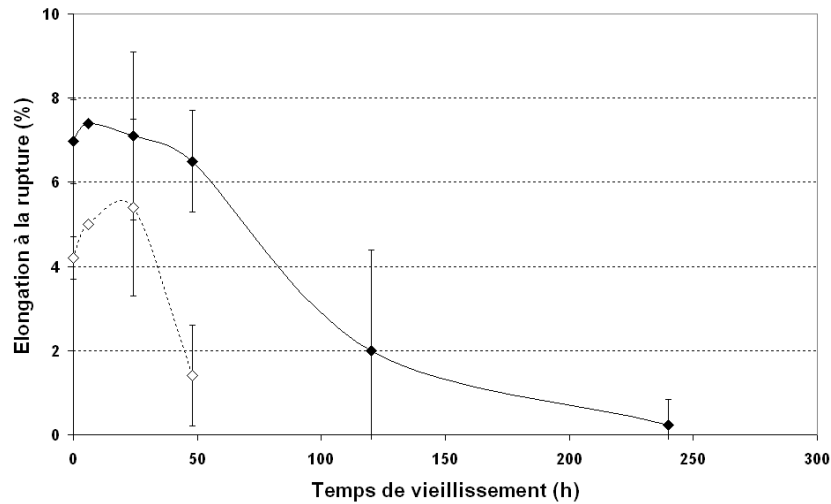
La résistance en traction initiale des mélanges est inférieure à celle du PLA, ce qui était attendu. En revanche la Figure IV.23 montre que l'évolution de cette résistance au cours du vieillissement suit presque parfaitement celle du PLA jusqu'à 48 h de vieillissement. En

raison de la faible compatibilité du mélange, il était attendu d'obtenir une diminution des propriétés mécaniques plus importante que celle du PLA (Tsuiji, 2007). Au-delà de ce terme, les échantillons cassent prématurément.



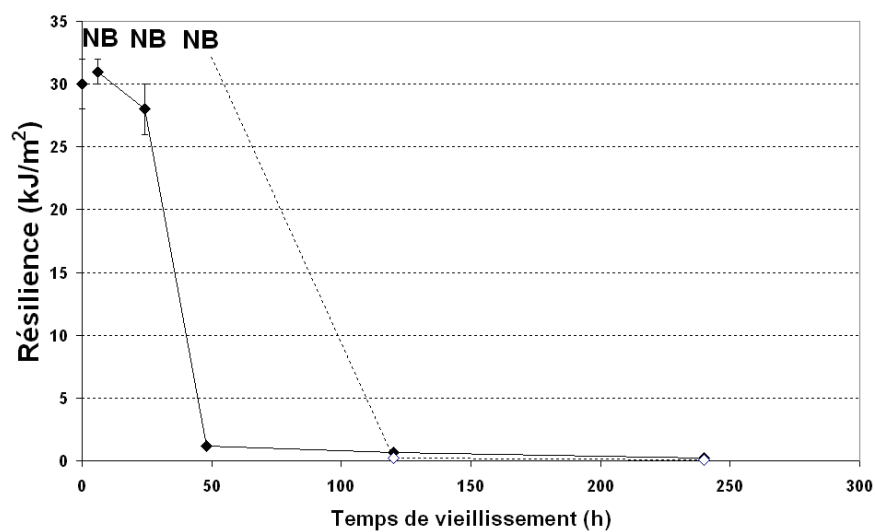
**Figure IV.23 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) BSTR150-5**

En ce qui concerne l'élongation à la rupture, les écarts types importants mis en jeu, ne permettent pas de conclure de façon rigoureuse sur l'évolution de cette propriété (Figure IV.24). Cependant, il semble que les valeurs moyennes de l'élongation à la rupture du mélange BSTR150-5 augmentent jusqu'à 24 h de vieillissement, avant de chuter. Au-delà l'échantillon est trop fragmenté pour être testé. Dans un premier temps, on peut supposer que l'eau plastifie la matrice, puis que ce phénomène est compensé par la dégradation de la matrice principale par hydrolyse.



**Figure IV.24 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) BSTR150-5**

La tenue au choc initiale du mélange BSTR150-5 est améliorée par rapport à celle du PLA (Figure IV.25) puisque les éprouvettes haltères ne cassent pas dans nos conditions de test, comme rapporté au chapitre 3. La résilience reste supérieure à celle du PLA jusqu'à 48 h de vieillissement puis chute brutalement à cause de la fragmentation du matériau à partir de 120 h de vieillissement. Ainsi, au-delà de 120h de vieillissement, la résilience du PLA devient supérieure à celle du BSTR150-5. La perte de propriété de tenue au choc étant abrupte, il aurait été intéressant de réaliser des points de vieillissement intermédiaires, afin de pouvoir mieux caractériser la résistance au vieillissement.

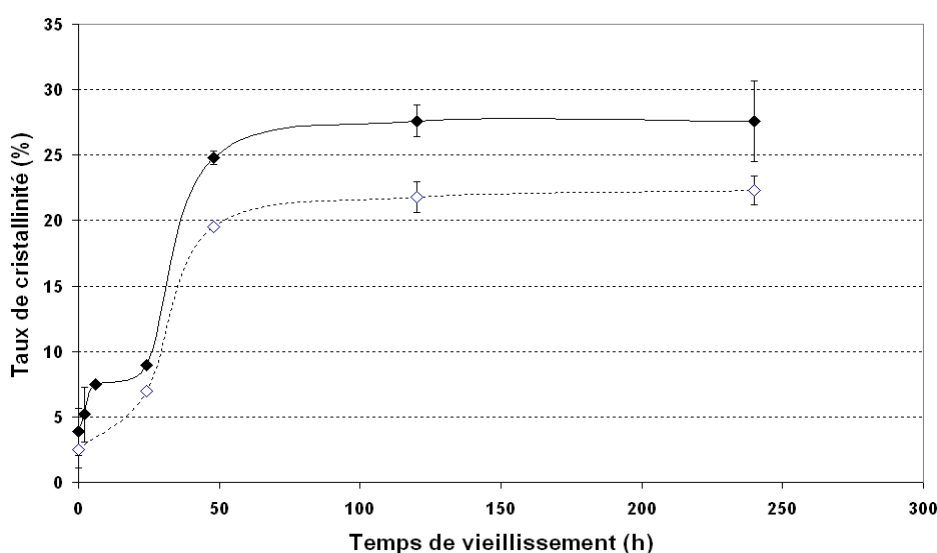


**Figure IV.25 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) BSTR150-5**

### III.1.3. Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité (Figure IV.26) a été mesuré à partir de la première montée en température. Le taux de cristallinité initial est très proche de celui du PLA. L'évolution du taux de cristallinité au cours du vieillissement, suit celle du PLA tout en restant inférieure. Ces résultats suggèrent que le BSTR150 ne joue pas le rôle de plastifiant macromoléculaire pour le PLA lors de son éventuel recuit en vieillissement.

La température de cristallisation froide du PLA, dans le mélange, reste inchangée. Par contre, la température de fusion du PLA, dans le mélange BSTR150-5, diminue en fonction du vieillissement ce qui suggère que les lamelles cristallines du PLA peuvent être attaquées au cours du vieillissement contrairement à ce qui a été observé pour le PLA pur.

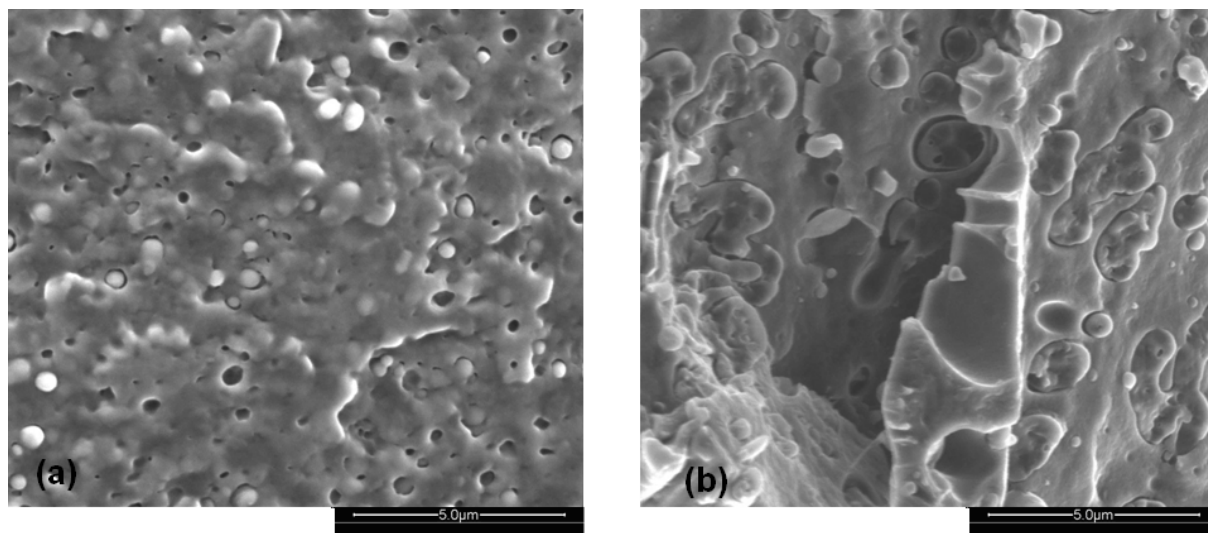


**Figure IV.26 : Evolution de le taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (◇) PLA/BSTR150 m:m 95/5**

### III.1.4. Suivi de la morphologie

Le suivi de la morphologie en fonction du temps de vieillissement est réalisé à l'aide d'un MEBE et est rapporté en Figure IV.27. La microstructure initiale est caractérisée par des inclusions sphériques de BSTR150 uniformément réparties dans le PLA. Les interfaces entre les deux composés sont abruptes suggérant l'absence d'interactions entre ces deux polymères. En effet, la structure chimique du BSTR150 ne semble pas permettre d'envisager la possibilité d'obtenir des liaisons chimiques, des interactions de type acide-base ou des liaisons hydrogènes avec le PLA. L'évolution de la morphologie au cours du vieillissement montre

qu'il y a décohésion entre les inclusions sphériques et la phase continue et une évolution de la taille des inclusions allant dans le sens d'une possible coalescence.



**Figure IV.27 : Clichés de MEBE d'échantillons fractures sous azote liquide BSTR150-5 avant vieillissement (a) et après 48 h de vieillissement (b)**

### III.1.5. Conclusion

L'étude de l'effet du mélange d'un modifiant au choc (BSTR150) incorporé à 5 % en masse, sur la tenue au vieillissement hygrothermique du PLA a montré que ce mélange possède une durée d'utilisation plus courte que le PLA. Les absorptions d'eau des échantillons BSTR150-5 sont légèrement plus faibles que celle du PLA pur.

La chute des propriétés du mélange est cependant assez semblable à celle du PLA avant 120 h de vieillissement. La résilience reste supérieure à la limite de détection même pour 48 h de vieillissement, mais chute par la suite, ce qui peut être relié au manque de compatibilité du mélange. Les mélanges polyester/(poly-éthylène-co-acrylique) renforcés au choc ont un potentiel intéressant au niveau des propriétés initiales. La compatibilisation réactive de ce mélange semble d'un grand intérêt à condition de ne pas perdre les propriétés de compostabilités initiales des composants.

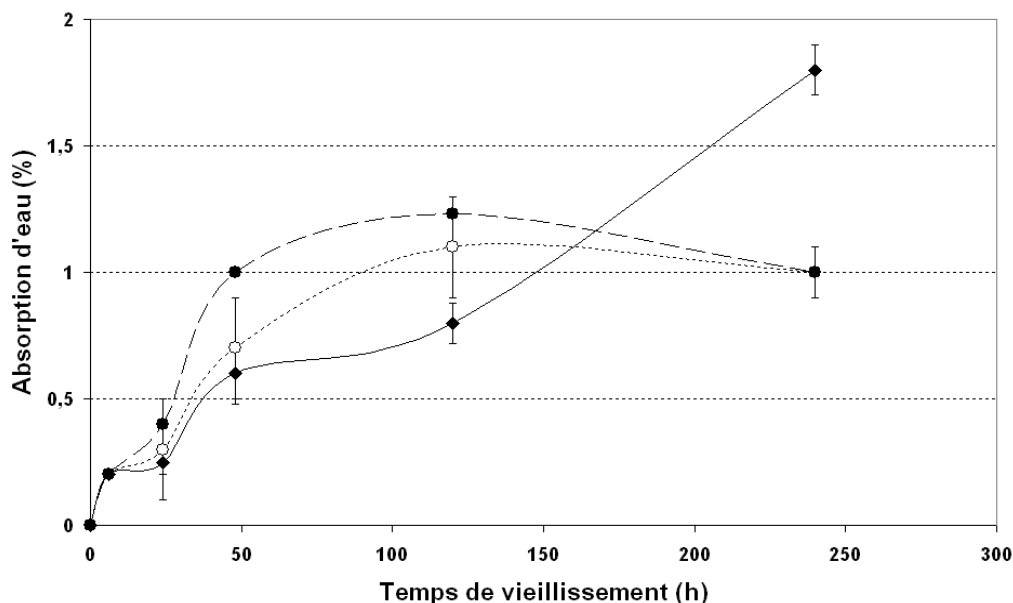
## III.2. Etude d'un mélange polymère PLA/PBS

Le mélange étudié est un mélange à base de PBS, dont la composition massique est PLA/PBS m:m 40/60, noté PBS-60 dans la suite. Le choix de cette composition est basé sur les études rapportées dans le chapitre 3, il s'agit du mélange présentant le meilleur ratio propriétés d'aptitude à la déformation / taux d'incorporation de PLA. De plus ce choix respecte l'objectif fixé d'utiliser autant de matière issue de ressources renouvelables que possible, et dans la mesure du possible, des matériaux commerciaux facilement disponibles (*Arason, 2010*).

### III.2.1. Absorption d'eau

La Figure IV.28 montre que l'absorption en eau du PBS pur est supérieure à celle du PLA pur, alors que le PBS est a priori plus hydrophobe que le PLA. Ce résultat ne peut être expliqué par un degré de cristallinité du PBS plus élevé que celui du PLA. On peut cependant justifier ce résultat en supposant que les chaînes des parties amorphes du PBS aient une plus grande mobilité à 65 °C, que celles du PLA. En effet, la Tg du PBS est beaucoup plus basse que celle du PLA. De plus, la littérature concernant l'hydrolyse des polyesters aliphatiques rapporte que les zones de transition entre phase amorphe et phase cristalline sont spécifiquement sensibles à l'hydrolyse (*Tsuji, 2000-b*). Ainsi, l'hydrolyse d'un matériau est fonction de la répartition des cristallites et du taux de cristallinité global (*Tsuji, 2000-b*). De ce fait, dans la mesure où le PLA et le PBS sont tous deux des polyesters aliphatiques semi-cristallins, on peut supposer que la plus grande prise d'eau du PBS peut avoir pour origine sa plus grande aptitude à l'hydrolyse, dans la mesure où son degré de cristallinité est largement supérieur à celui du PLA.

L'absorption d'eau du mélange PBS-60 est très similaire à celle du PBS. Aux temps de vieillissement les plus longs (240 h), la valeur moyenne de la prise d'eau du PBS semble même diminuée. Cela est assez peu significatif au vu des écarts types, mais pourrait être attribué à l'élution d'oligomères à l'extérieur des éprouvettes haltères lors du vieillissement. Ainsi, le phénomène de fissuration osmotique, qui est suggéré par les résultats concernant le vieillissement du PLA, semble ne pas se produire dans ce cas. Néanmoins, ceci est possible s'il est accompagné d'une perte de masse, liée à une élution importante d'oligomères issus de la dégradation par hydrolyse du PLA et du PBS. Ce dernier point n'a pas été mesuré.

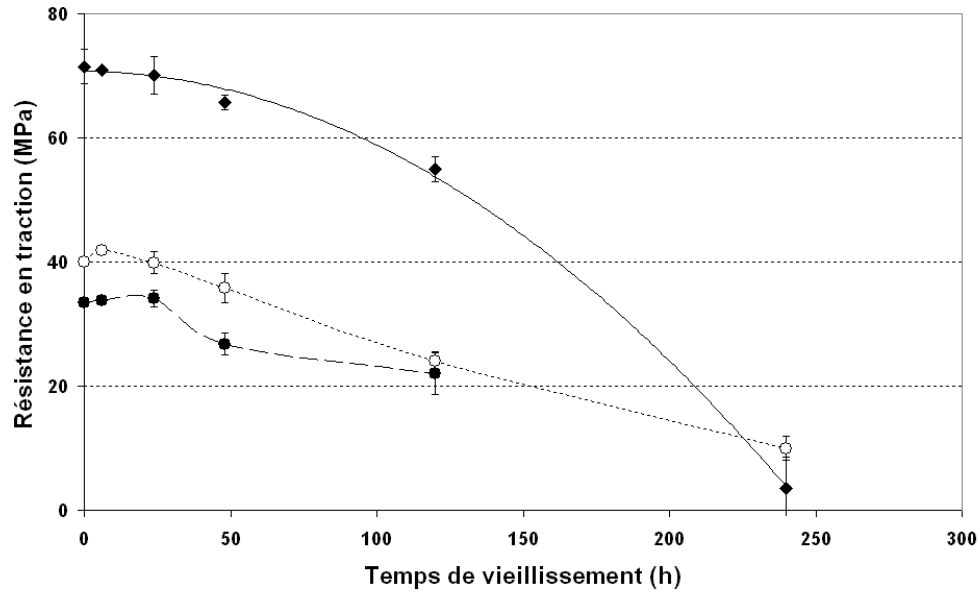


**Figure IV.28 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) PBS; (○) PBS-60**

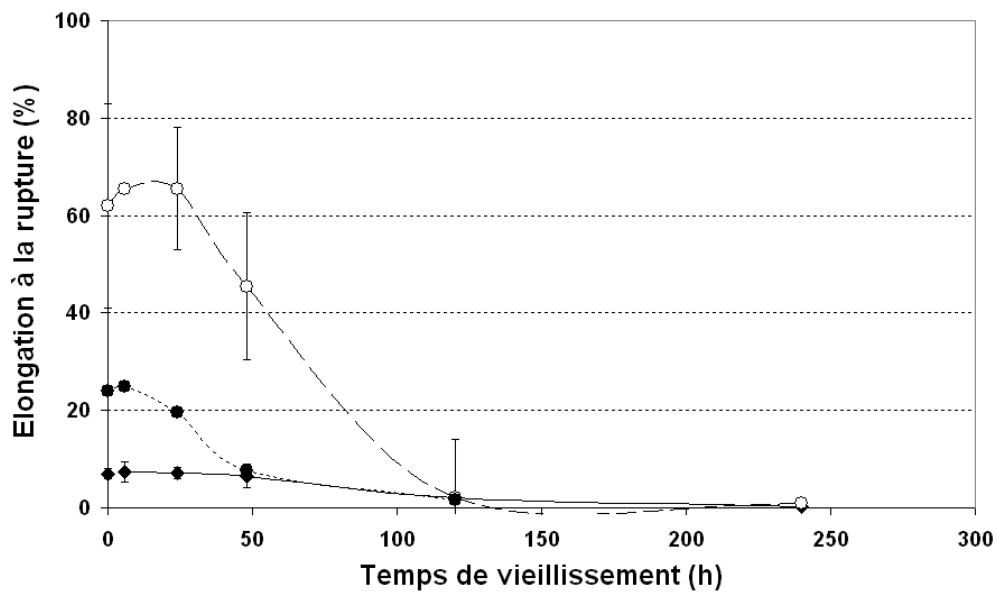
### III.2.2. Propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés du PBS en fonction du temps de vieillissement montre que ce matériau a une résistance en traction 2 fois plus faible et une elongation à la rupture 3 fois plus élevée que celles du PLA (Figure IV.29 et IV.30). Ces grandeurs chutent dans le temps en fonction du vieillissement. La Figure IV.31 montre que la résilience du PBS est très élevée, et se situe au-dessus de notre limite supérieure de détection. En fonction du temps de vieillissement, cette grandeur diminue faiblement mais conserve une tenue au choc intéressante même pour les temps de vieillissement les plus longs.

Les propriétés mécaniques initiales du mélange PBS-60 montrent une résistance en traction intermédiaire entre celle du PLA et celle du PBS et une elongation à la rupture en traction largement supérieure aux deux composants. Ces grandeurs diminuent en fonction du vieillissement assez rapidement. La résilience initiale du mélange PBS-60 est en revanche élevée et, tout comme celle du PBS, elle se situe au-dessus de notre limite haute de détection. En revanche, la diminution de la tenue au choc du PBS-60 en fonction du vieillissement est assez rapide, puisque dès 48 h de vieillissement les valeurs sont identiques à celles du PLA.

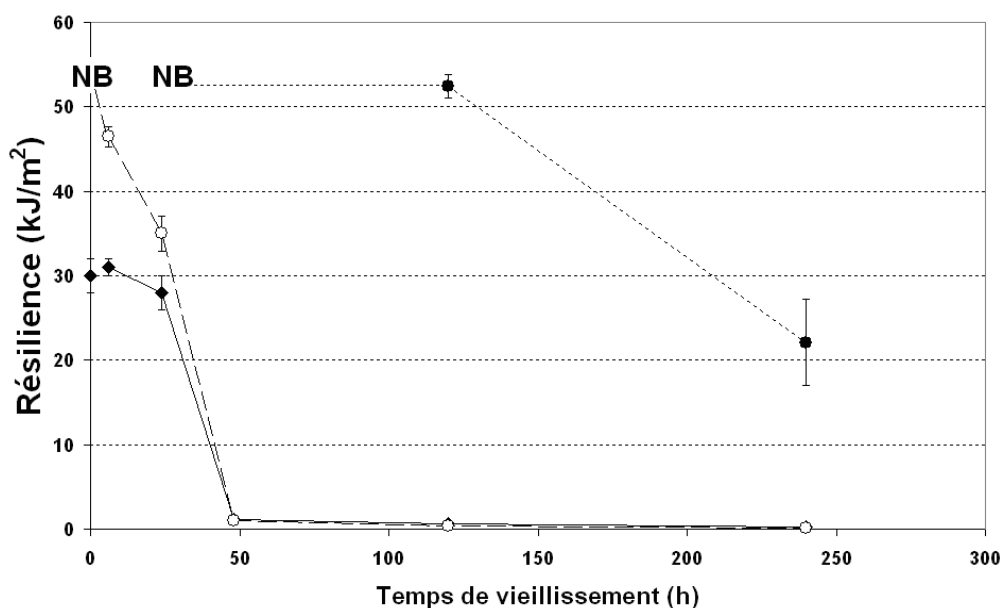


**Figure IV.29 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) PBS; (○) PBS-60**



**Figure IV.30 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) PBS; (○) PBS-60**





**Figure IV.31 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) PBS; (○) PBS-60**

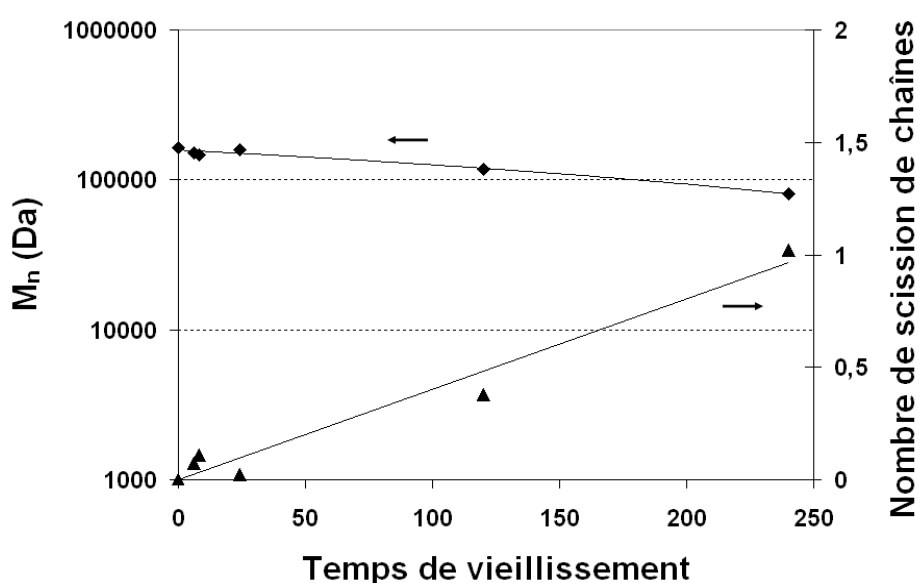
### III.2.3. Evolution des masses molaires moyennes du PBS

La Figure IV.32 donne l'évolution des masses moléculaires moyennes en nombre en équivalents PS, pour le PBS pur, en fonction du temps de vieillissement hygrothermique. Le suivi de la perte de masse après séchage des échantillons a permis de mettre en avant l'absence d'élution de produits de dégradation, justifiant que les suivis de masses molaires moyennes puissent être effectués à partir de  $M_n$  (et non uniquement  $M_w$ ). En utilisant l'équation IV.5, on peut remonter à la constante cinétique d'hydrolyse par régression linéaire. On trouve une valeur de  $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  (avec un coefficient de corrélation de 0,97). Les valeurs ne peuvent être comparées strictement à celles obtenues avec le PLA, dans la mesure où le solvant et la colonne utilisés sont différents.

Par ailleurs, une autre constante cinétique est accessible, même en l'absence des coefficients de Mark-Houwink du PBS dans le chloroforme. En utilisant le nombre de coupures de chaînes par chaîne initiale  $N_t$ , décrit par l'Equation IV.4, il est ainsi possible de calculer la constante de vitesse d'augmentation du nombre de coupures de chaînes par chaîne initiale.

$$N_t = n_t M_{n,0} = \frac{M_{n,0}}{M_{n,t}} - 1 \quad (\text{Eq.IV.4})$$

Les valeurs de  $N_t$  sont présentées sur la Figure IV.32. La constante de vitesse d'augmentation du nombre de coupure de chaînes par chaîne initiale vaut  $1,12 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  selon un coefficient de corrélation de 0,96. Même si en toute rigueur, cette approche conduit à des constantes de vitesse dépendant de la masse moléculaire initiale (*Verdu, 2005*). Ce résultat est comparable à la cinétique d'hydrolyse du PLA. L'utilisation de l'équation IV.4 permet d'estimer une constante de vitesse d'augmentation du nombre de coupure de chaînes par chaîne initiale de PLA légèrement plus élevée, mais du même ordre de grandeur, égale à  $2,19 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  selon un coefficient de corrélation de seulement 0,87.



**Figure IV.32 : Suivi de l'évolution des masses moléculaires et du nombre de coupure de chaîne par chaîne initiale pour le PBS en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (eq. PS, dans le  $\text{CHCl}_3$ , à  $25^\circ\text{C}$ )**

### III.2.4. Taux de cristallinité

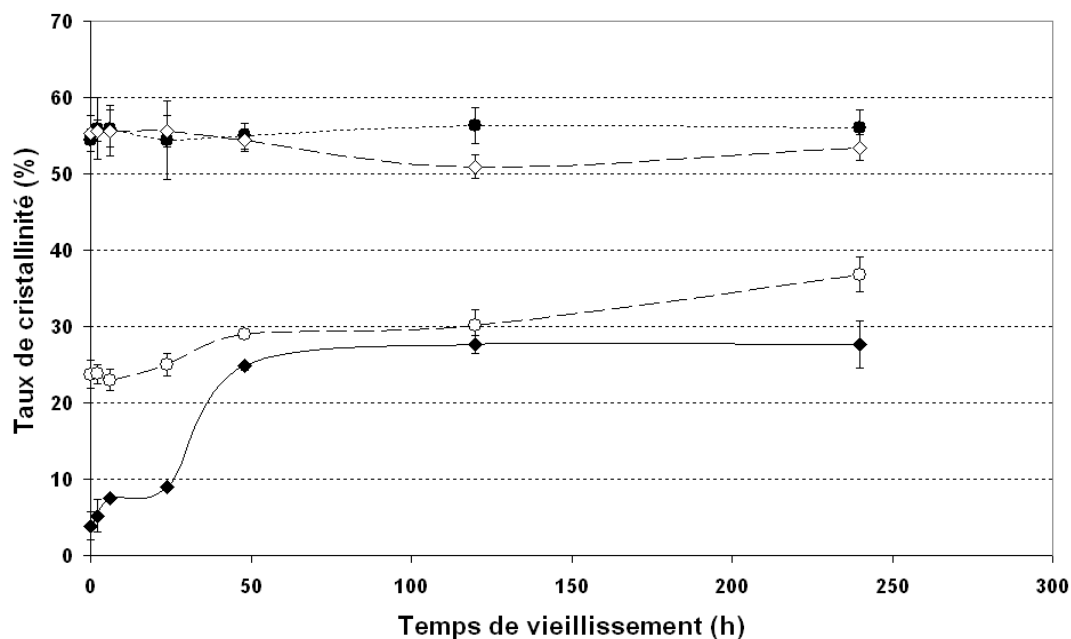
La Figure IV.33 décrit l'évolution des cristallinités au cours du vieillissement. Le taux de cristallinité du PBS pur évolue assez peu avec le temps de vieillissement, ce qui démontre que ce matériau a assez peu d'aptitude à recuire dans ces conditions de température, même en présence d'eau susceptible de faciliter ce phénomène. Cependant, cette observation peut aussi être reliée à une cinétique de cristallisation élevée combinée à l'obtention d'un seuil maximal de cristallinité. En effet, le PBS est un copolymère dont les cristallinités sont élevées, grâce à une cinétique de cristallisation elle-même élevée, même pour des molécules de haut poids

moléculaire (*Papageorgiou, 2005*). Dans cette hypothèse, le PBS ne pourrait plus cristalliser davantage durant le vieillissement.

Le taux de cristallinité dans le mélange PBS-60 montre que le PBS facilite la cristallisation initiale du PLA. Au cours du vieillissement, le taux de cristallinité du PLA évolue moins que celle du PLA pur, pour atteindre des valeurs maximales quasi-identiques à celles du PLA, pour 240 h de vieillissement. Ce phénomène, peut difficilement être justifié. En revanche, le taux de cristallinité du PLA en mélange avec le PBS reste supérieure à celui du PLA pur au cours du vieillissement.

L'explication donnée dans le chapitre 3 selon laquelle l'augmentation du taux de cristallinité initiale du PLA, en mélange avec le PBS, peut être reliée à une augmentation de sa température de cristallisation due à un effet plastifiant, ne semble pas justifiée. En effet le taux de cristallinité du PLA en mélange, en fonction du vieillissement, est presque identique à celle du PLA pur. Or les éventuelles fractions d'oligomères doivent être de plus en plus nombreuses au cours du vieillissement à cause de l'hydrolyse des chaînes. Ce faisant, le phénomène de chimi-cristallisation devrait être plus marqué pour le PLA en mélange que pour le PLA pur. Ce qui n'est pas vérifié. Ainsi, l'évolution du taux de cristallinité du PLA en fonction du vieillissement s'explique mieux par un possible effet nucléant de la phase PBS sur le recuit du PLA. Ce dernier restant quasi-identique tout au long du vieillissement. Cette hypothèse a également été abordée dans le chapitre précédent pour expliquer l'évolution du taux de cristallinité initiale du PLA en fonction du taux de PBS. Enfin, le taux de cristallinité du PBS en mélange, au cours du vieillissement, reste quasiment inchangée, démontrant qu'à cette température aucun phénomène de recuit ne se produit.

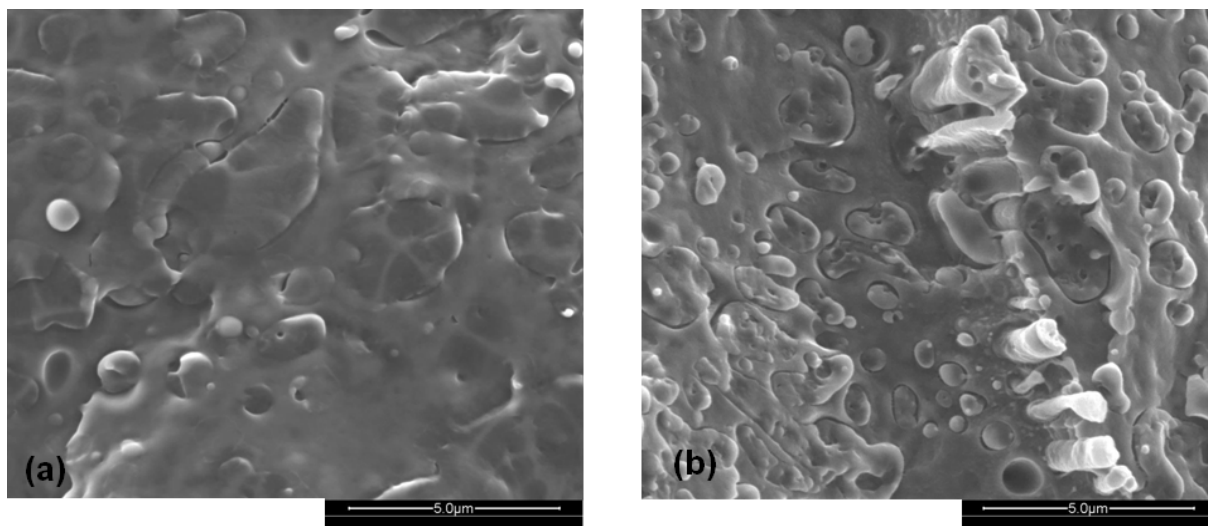
Les températures de fusion des polymères mélangés ne varient pas de façon significative en fonction du temps de vieillissement. La cristallisation froide des PLA en mélange est observée, même pour les longs temps de vieillissement. L'évolution des températures de cristallisation froide et de fusion en fonction du vieillissement ne sont pas très significatives. Cependant, les résultats montrent une légère diminution de la température de fusion du PLA en mélange, en fonction du vieillissement, suggérant une possible dégradation des lamelles cristallines.



**Figure IV.33** : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) PBS; (◇) PLA dans le mélange PBS-60; (○) PBS dans le mélange PBS-60

### III.2.5. Suivi de la morphologie en fonction du vieillissement

Le suivi de la microstructure en fonction du vieillissement est donné en Figure IV.34. La morphologie initiale correspond à des inclusions sphériques de PLA dans le PBS non homogènes. Les interfaces entre les deux composés sont très fines suggérant l'absence d'interactions entre ces deux polymères. L'évolution de la morphologie au cours du vieillissement montre qu'il y a décohésion entre les inclusions sphériques et la phase continue. Ceci est d'autant plus important pour des temps de vieillissements longs, comme suggéré par l'évolution des propriétés mécaniques.



**Figure IV.34 : Clichés de MEBE d'échantillons fractures sous azote liquide PBS-60 avant vieillissement (a) et après 120 h de vieillissement (b)**

### III.2.6. Conclusion

En conclusion, le mélange PBS-60 et le PBS présentent des courbes d'absorption d'eau différentes de celle du PLA caractérisées par un plateau d'absorption aux temps longs de vieillissement. La cinétique d'abaissement de la résistance en traction en fonction du vieillissement est plus faible pour le PBS-60 et le PBS pur que celle du PLA. En revanche, l'élongation à la rupture et la résilience sont très significativement abaissées à 24 h de vieillissement pour le PBS-60 et 120 h de vieillissement pour le PBS pur (48 h dans le cas du PLA). Ces variations peuvent être reliées à la décohésion des phases du mélange au cours du vieillissement. La mesure de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre, en fonction du vieillissement, a permis de calculer la cinétique d'hydrolyse du PBS. Les mesures DSC montrent que le PLA est recuit lors du vieillissement alors que la cristallinité du PBS reste constante.

En ouverture, on peut remarquer que ces mélanges ont un potentiel intéressant au niveau des propriétés initiales de résilience et d'élongation notamment. Cependant, leur résistance hygrothermique reste faible. La possibilité de compatibiliser réactivement ces mélanges est une voie d'étude qui semble d'un grand intérêt à condition de ne pas perdre les propriétés de compostabilités initiales des composants du mélange.

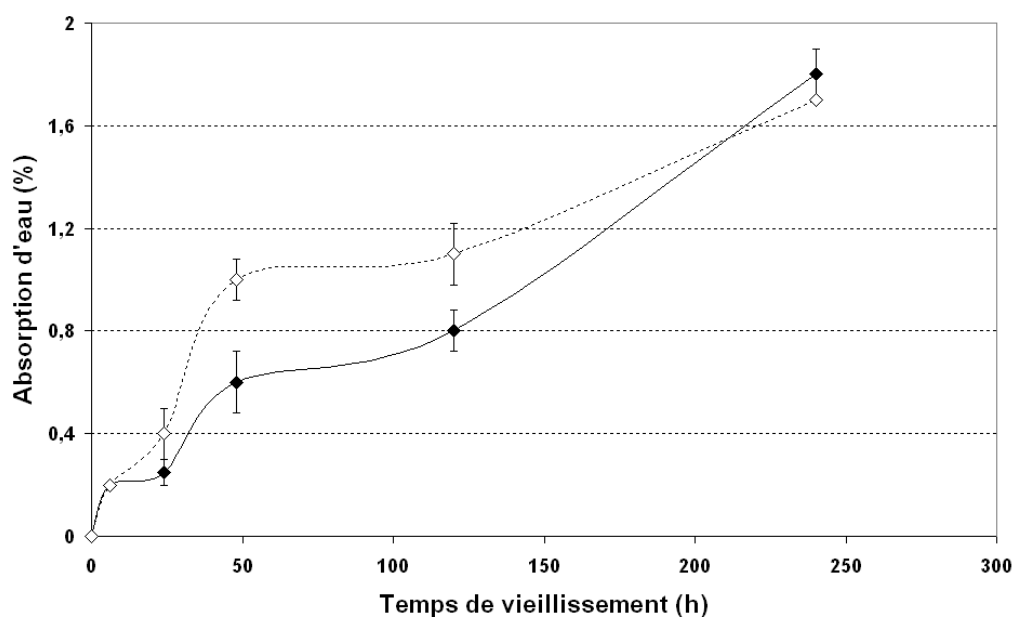
### III.3. Etude du vieillissement hygrothermique d'un mélange PLA/PεCL

#### III.3.1. Etude du mélange PLA/PεCL pur

Cette partie concerne un mélange PLA/PεCL m:m 80/20, noté 80/20 dans la suite. Le choix de cette composition est basé sur les résultats du chapitre 3. La caractérisation au vieillissement hygrothermique du mélange 80/20 permet de servir de référence aux mélanges PLA/PεCL compatibilisés présentés dans les paragraphes suivants.

La résistance hygrothermique de la PεCL pure n'est pas testée car la température des conditions de vieillissement se situe au-dessus du point de fusion de la PεCL.

##### III.3.1.1. Absorption d'eau



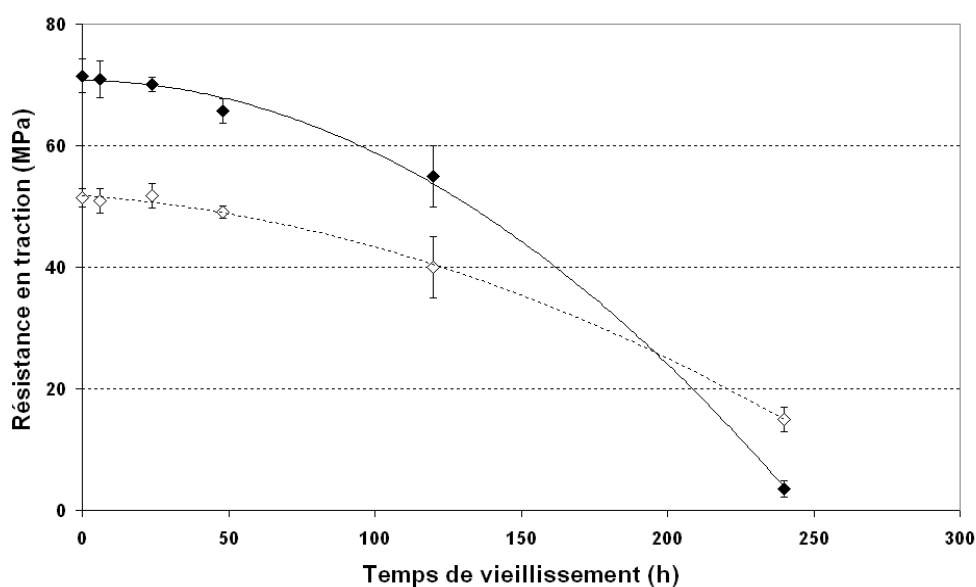
**Figure IV.35 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (◇) 80/20**

La Figure IV.35 donne l'absorption d'eau du mélange 80/20 et montre que son comportement voisin celui du PLA pur, jusqu'à 24 h de vieillissement. Cependant, à partir de 48 h de vieillissement, les prises d'eau du mélange sont supérieures à celles du PLA pur. Cela peut être attribué au fait qu'il s'agit d'un mélange immiscible, dont les interfaces peuvent permettre à l'eau de diffuser plus facilement que dans une matrice pure. Au-delà de 120 h, les

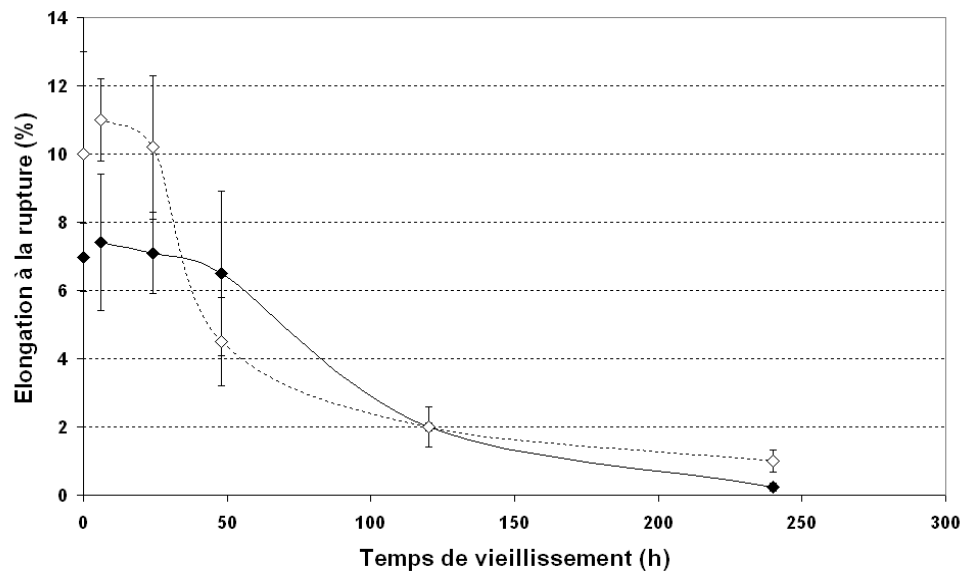
prises d'eau du mélange 80/20 et du PLA se rejoignent ce qui peut être dû à un phénomène de fissuration osmotique. Il faut noter que le plateau d'absorption observé dans le cas des mélanges à base de PBS pour les longs temps de vieillissement (Figure IV.28), n'est pas observé ici. L'hypothèse de la fissuration osmotique n'a pu être confirmée par les observations microscopiques, alors que dans le cas du PLA, la littérature rapporte des tailles de fissures de l'ordre de plusieurs  $\mu\text{m}$  (Gautier, 2000).

### III.3.1.2. Propriétés mécaniques

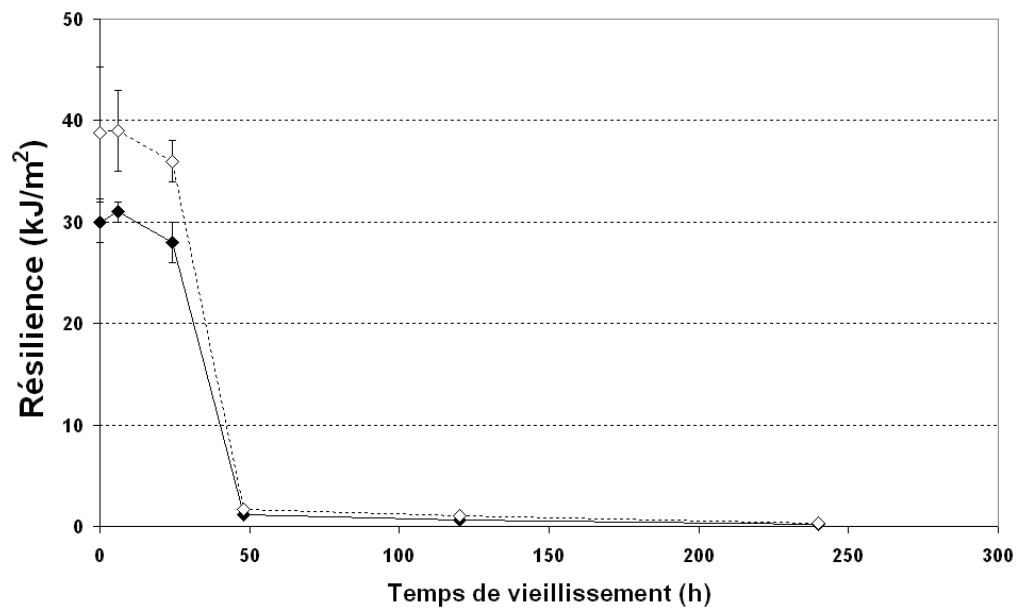
Les propriétés mécaniques en traction du mélange montrent que la résistance en traction est inférieure à celle du PLA pur, alors que l'élongation à la rupture initiale n'est pas nettement améliorée (Figures IV.36 et IV.37). Ces deux grandeurs chutent avec le vieillissement. La résistance en traction du mélange 80/20 chute plus lentement que le PLA pur alors que l'élongation à la rupture chute plus rapidement, comme dans le cas des mélanges à base de PBS et comme rapporté dans la littérature (Tsuji, 2007). La résilience initiale du mélange (Figure IV.38) est légèrement supérieure à celle du PLA pur, mais chute tout aussi rapidement lors du vieillissement.



**Figure IV.36 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) 80/20**



**Figure IV.37 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) 80/20**

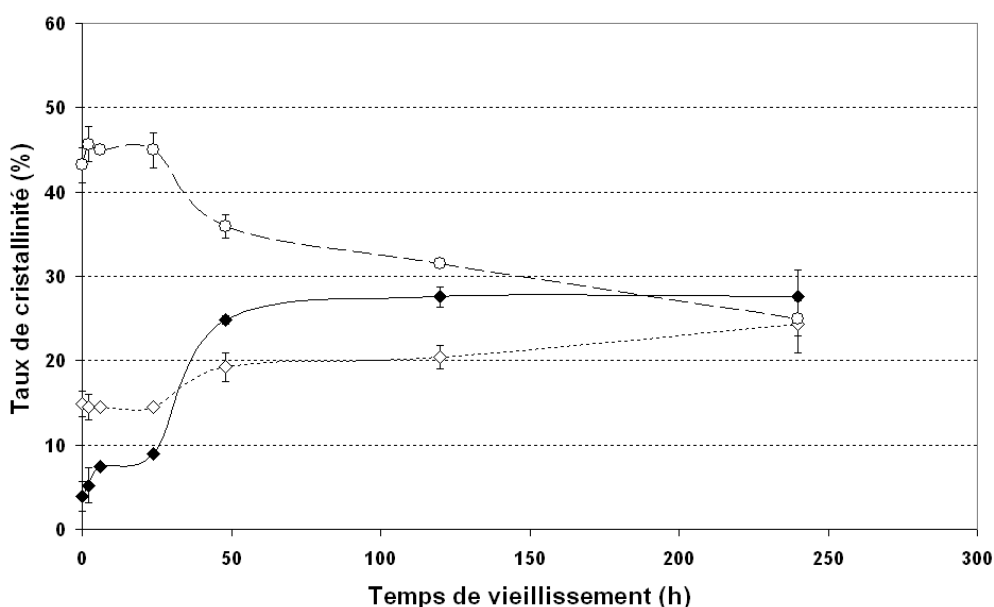


**Figure IV.38 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) 80/20**



### III.3.1.3. Taux de cristallinité

La Figure IV.39 décrit les paramètres calorimétriques de ces mélanges au cours du vieillissement. Le taux de cristallinité de la P $\epsilon$ CL diminue au cours du vieillissement. Cette observation peut s'expliquer dans la mesure où, à la température du test hygrothermique, la P $\epsilon$ CL est très certainement à l'état fondu, et donc que le taux de cristallinité mesurée ne sont pas interprétables. L'étude de ce paramètre n'apparaît pas très pertinente.



**Figure IV.39 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) PLA dans le mélange 80/20; (○) P $\epsilon$ CL dans le mélange 80/20**

Le taux de cristallinité initial du PLA en mélange est supérieur à celui du PLA pur. Cette observation est rapportée par la littérature comme étant dû à un effet nucléant de la P $\epsilon$ CL sur le PLA (Huang, 2006; Lopez-Rodriguez, 2006). Par la suite, le taux de cristallinité du PLA augmente en fonction du temps de vieillissement. Cette augmentation est plus faible que dans le cas du PLA pur, et les valeurs atteintes pour les temps de vieillissement les plus longs sont quasi-identiques. Ce résultat est peut être dû à la faible aptitude à la cristallisation du PLA. Selon cette hypothèse, les recuits en vieillissements hygrothermiques ne permettraient pas d'obtenir des cristallinités trop élevées. Cependant cette explication ne semble pas judicieuse dans la mesure où les vieillissements des mélanges à base de PBS, par exemple, permettent d'obtenir des cristallinités de l'ordre de 35 à 40 % pour le PLA

(paragraphe 3.2.3). On peut supposer que l'aptitude de la P $\epsilon$ CL à faciliter la cristallisation du PLA est plus faible que celle du PBS, aussi bien lors de la cristallisation, lors de la mise en forme, que lors des recuits en vieillissement hygrothermiques à 65 °C.

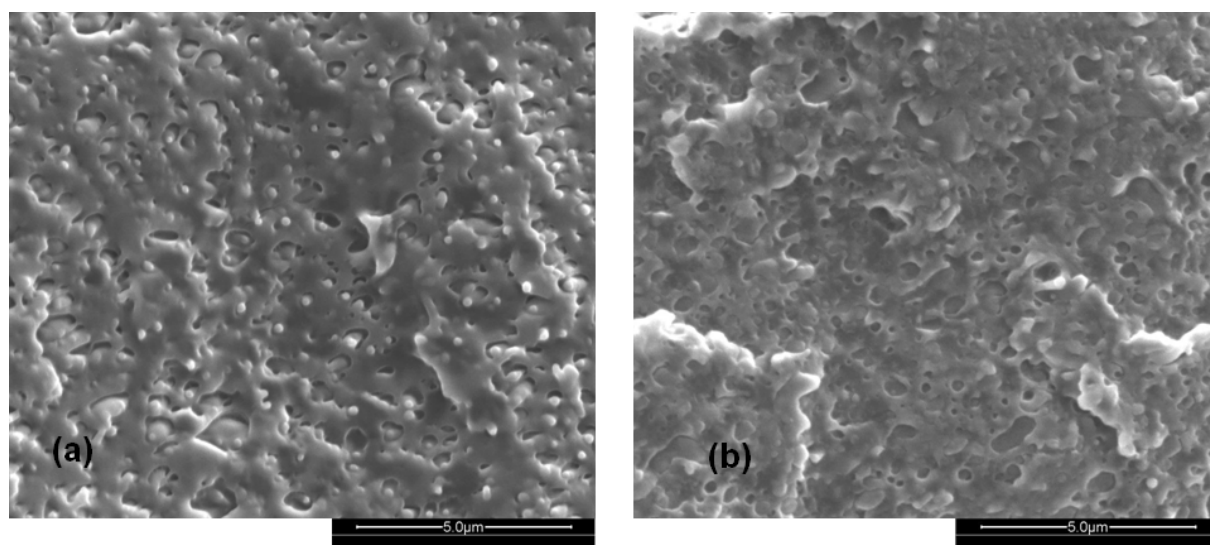
L'évolution des températures de cristallisation froide et de fusion en fonction du vieillissement ne sont pas très significatives. Les résultats montrent une légère diminution de la température de fusion du PLA en mélange, en fonction du vieillissement, suggérant une possible attaque des lamelles cristallines.

#### *III.3.1.4. Caractérisation des masses molaires moyennes*

Pour confirmer les hypothèses, des mesures de masses molaires moyennes à l'aide par CES ont été réalisées sur ces matériaux, à différents temps de vieillissement. Malheureusement, tous les chromatogrammes ne laissent apparaître qu'un seul pic d'élution. En conséquence, des tests de dissolutions sélectives ont également été réalisés afin de tenter d'extraire un seul composé. Plusieurs solvants ont été utilisés à différentes températures (chloroforme, THF et DMSO). Le chloroforme et le THF sont de bons solvants des deux constituants. Le DMSO semble en revanche être un candidat potentiel. Alors que le DMSO a permis de dissoudre des oligomères de P $\epsilon$ CL, même à basse température (30°C), les oligomères de PLA ne sont pas miscibles dans ce solvant à cette température. Ce comportement n'est plus valable pour les hautes masses molaires des macromolécules utilisées pour cette étude. Les deux composés semblent immiscibles dans le DMSO quelle que soit la température ou la durée de dissolution. En conclusion, il n'a pas été possible de séparer les deux composés du mélange par CES.

#### *III.3.1.5. Suivi de la morphologie en fonction du temps de vieillissement*

Le suivi de la morphologie en fonction du temps (Figure IV.40) n'a pas permis d'observer clairement la décohésion interfaciale, en fonction du vieillissement, entre les nodules de P $\epsilon$ CL et la matrice de PLA. Les interfaces semblent caractéristiques de mélanges immiscibles comme observé au chapitre 3 et comme rapporté par la littérature pour ce mélange (Huang, 2006; Lopez-Rodriguez, 2006).



**Figure IV.40 : Clichés de MEBE d'échantillons fractures sous azote liquide 80/20, avant vieillissement (a) et après 120 h de vieillissement (b)**

### *III.3.1.6. Conclusion*

Le mélange 80/20 a un taux d'absorption d'eau globalement supérieure à celle du PLA au cours du vieillissement hygrothermique. La cinétique de diminution de sa résistance en traction est inférieure à celle du PLA. L'élongation à la rupture, la résilience et l'évolution du taux de cristallinité du PLA sont assez similaires à celui du PLA vierge. Il apparaît donc que les mélanges PLA/PεCL m:m 80/20 ont un potentiel légèrement moins prometteur que les mélanges à base de PBS au niveau de l'évolution des propriétés au cours du vieillissement. Cela peut-être dû en partie au faible taux d'incorporation de PεCL dans le PLA comparé aux mélanges à base de PBS étudiés. Les mélanges à base de PεCL sont, quoi qu'il en soit, de bons candidats pour être compatibilisés réactivement afin d'améliorer leur tenue à l'eau.

### **III.3.2. Etude du vieillissement hygrothermique d'un mélange PLA/PεCL en présence d'agents de polycondensation**

L'influence, sur la tenue à l'eau, de l'addition d'agents de polycondensation, à un mélange PLA/PεCL m:m 80/20 est étudié. Les additifs utilisés sont le PMAH et le SMGA et les trois mélanges retenus dans le chapitre 3 pour être vieillis hygrothermiquement, sont le mélange contenant 1 % de PMAH, celui contenant 3 % de PMAH et celui contenant 1 % de SMGA respectivement notés 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-3 et 80/20-PMAH-1.

Dans la suite, les résultats sont comparés à ceux obtenus pour le mélange PLA/PεCL m:m 80/20 non compatibilisé, (noté 80/20), ainsi qu'aux mélanges PLA/PMAH m:m 97/3 et

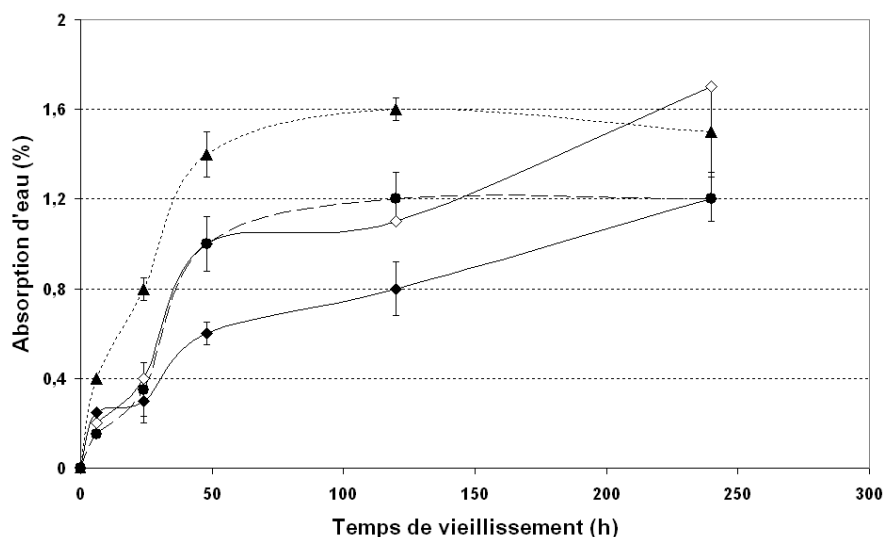
PLA/SMGA m:m 99/1 (respectivement notés PMAH-3 et SMGA-1) étudié au paragraphe 2 de ce chapitre.

### *III.3.2.1. Absorption d'eau*

La Figure IV.41 donne l'absorption d'eau des mélanges en fonction du temps de vieillissement. Les résultats montrent que la prise d'eau du mélange contenant 1 % de PMAH permet d'atteindre de plus faibles prises d'eau que le mélange 80/20, mais que l'évolution dans le temps de l'absorption d'eau de ces deux mélanges est assez identique. Pour 240 h de vieillissement, cette prise d'eau augmente très significativement, comme pour le mélange 80/20 en passant de 0,8 % à 1,2 %, laissant penser à un phénomène de fissuration osmotique.

Les mélanges 80/20-SMGA-1 et 80/20-PMAH-3 ont un taux d'absorption d'eau supérieur à celle du mélange 80/20. Cette augmentation semble proportionnelle au temps de vieillissement de 0 à 50 h. Elle est attribuée uniquement à la prise d'eau de ces échantillons, puisque leur masse sèche après vieillissement est identique à la masse avant vieillissement, indiquant l'absence d'élution des produits de dégradation même pour des vieillissements de 240 h. Au-delà de 120 h de vieillissement, les mélanges 80/20-SMGA-1 et 80/20-PMAH-3 présentent un palier d'absorption, et non une forte augmentation comme c'est le cas dans le mélange 80/20. Cette tendance peut être reliée à la présence de branchements, comme démontré au chapitre 3.

Le fait que le mélange à base de SMGA absorbe plus d'eau que ceux à base de PMAH, confirme les résultats obtenus au paragraphe 2.1.1. Cependant, ces résultats ne peuvent être justifiés ni par la nature chimique des agents de polycondensation (le PMAH contient plus de groupements hydrophiles que le SMGA) ni par la présence de branchements dans ces mélanges. Le mélange PMAH-1 a une prise d'eau plus faible, et une cinétique d'absorption différente du mélange PMAH-3. Cela confirme que le taux d'agent de compatibilisation ne suffit pas à expliquer à lui seul les tendances observées.



**Figure IV.41 : Evolution du taux d'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-SMGA-1; (◆) 80/20-PMAH-1; (●) 80/20-PMAH-3**

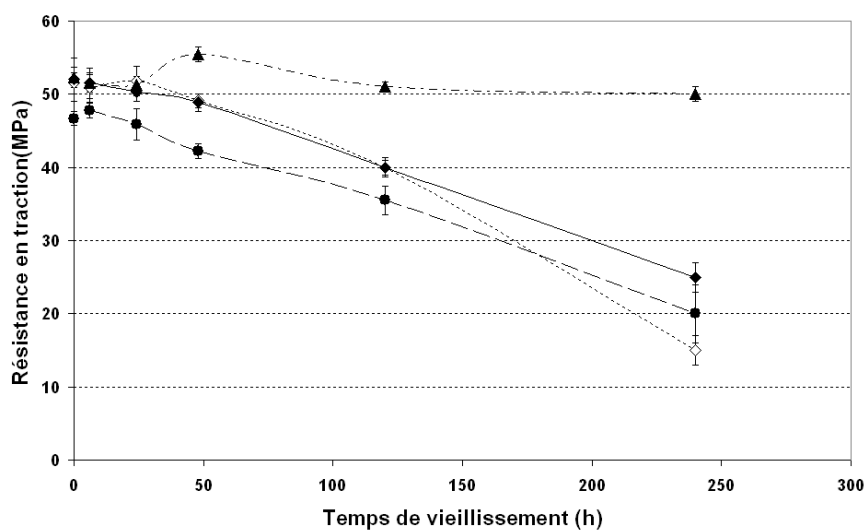
### III.3.2.2. Propriétés mécaniques

Les Figures IV.42 et IV.43 donnent les propriétés en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique des mélanges à base de SMGA et de PMAH. Le chapitre 3 a permis de mettre en avant que le mélange le plus branché semble être celui à base de SMGA. L'évolution des propriétés mécaniques au vieillissement appuient ces observations. En effet, la résistance en traction et l'élongation à la rupture du mélange 80/20-SMGA-1 baissent beaucoup moins rapidement en fonction du vieillissement que celles des mélanges à base de PMAH et du mélange 80/20. Ce résultat est très positif car il semble indiquer que les branchements issus du SMGA puissent limiter la perte des propriétés mécaniques au cours du vieillissement, bien que les études menées dans le chapitre 3 n'aient pas permis d'identifier un effet compatibilisant du SMGA. L'effet du SMGA sur l'évolution de la résistance en traction du mélange 80/20 est bien plus prononcé que dans le cas du mélange SMGA-1 (Figure IV.8). Cela suggère que même si la présence de branchements peut suffire à expliquer les résultats observés, la possibilité d'un effet compatibilisant du SMGA entre les deux polyesters n'est pas à exclure totalement, puisqu'un mélange compatibilisé présente une meilleure tenue à l'eau qu'un mélange non compatibilisé (*Tsuji, 2007*).

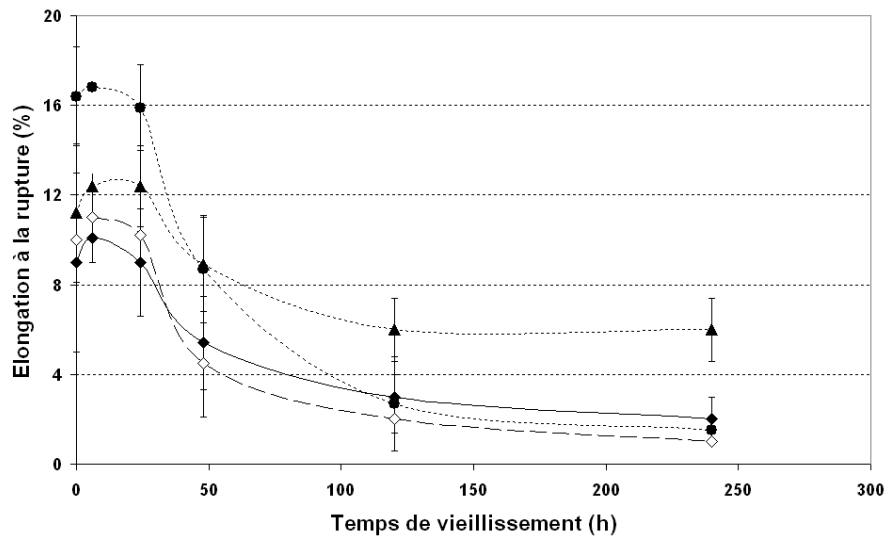
L'évolution de la résistance en traction et de l'élongation à la rupture des mélanges 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 en fonction du vieillissement sont assez proches de l'évolution du mélange 80/20 et ne suggèrent aucun effet significatif du PMAH.

La Figure IV.44 décrit la résilience des mélanges en fonction du vieillissement. La résilience initiale des mélanges à base d'agents de polycondensation est supérieure à celle du mélange 80/20 et dépasse même la limite haute de détection dans le cas des mélanges 80/20-PMAH-3. Au cours du vieillissement, l'évolution de la résilience des mélanges est assez différente en fonction du type d'agent de polycondensation utilisé. La résilience du mélange 80/20-SMGA-1 se maintient dans le temps et donne une tenue au choc non nulle pour 240 h de vieillissement. Les mélanges contenant du PMAH perdent leurs propriétés de façon abrupte dès 48h de vieillissement. A partir de 120h de vieillissement, la résilience des mélanges à base de PMAH est aussi faible que celle du mélange 80/20.

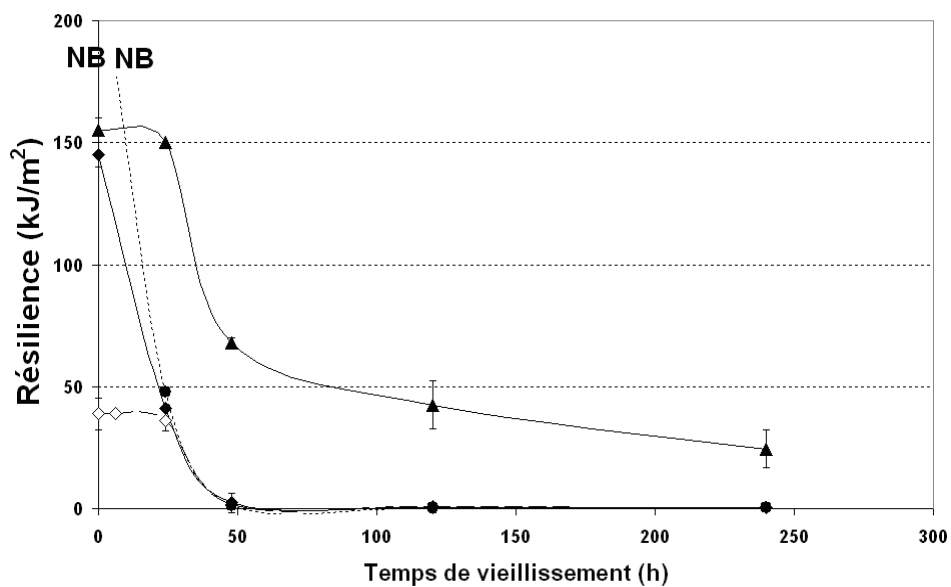
Concernant le mélange à base de SMGA, bien que la diminution de la cinétique de dégradation de la résilience est appuyée par d'autres études (*Phong, 2010*), ces résultats sont contradictoires avec ceux rapportés pour le mélange SMGA-1 (paragraphe 2.1.2). En effet, les conditions de préparation par extrusion et injection de ces mélanges étant identiques, il paraît difficile de comprendre pourquoi le mélange SMGA-1 ne présente pas une cinétique de dégradation de sa résilience amoindrie comme dans le cas du mélange 80/20-SMGA-1. Il semble que la PeCL puisse jouer un rôle dans l'amélioration de cette propriété, soit via sa branchement par le SMGA, soit par une possible compatibilisation avec le PLA.



**Figure IV.42 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-SMGA-1; (◆) 80/20-PMAH-1; (●) 80/20-PMAH-3**



**Figure IV.43 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-SMGA-1; (◆) 80/20-PMAH-1; (●) 80/20-PMAH-3**



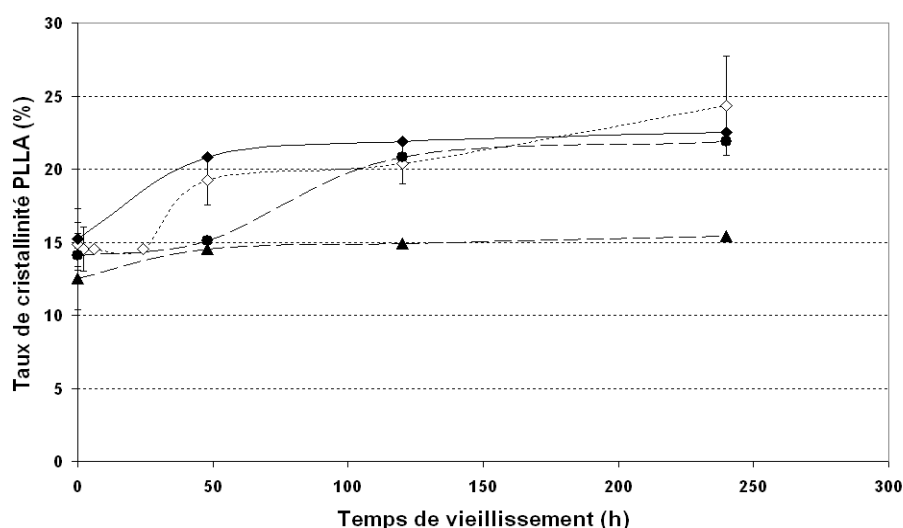
**Figure IV.44 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-SMGA-1; (◆) 80/20-PMAH-1; (●) 80/20-PMAH-3**

### III.3.2.3. Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité en fonction du vieillissement du PLA est donné dans la Figure IV.45. L'évolution du taux de cristallinité de la P $\epsilon$ CL n'est pas présentée dans la mesure où la température de vieillissement hygrothermique est supérieure à celle du point de fusion de la P $\epsilon$ CL.

Le taux de cristallinité initial du PLA dans les trois mélanges est identique à celui du mélange 80/20 non compatibilisé. Dans le cas des mélanges à base de PMAH, l'évolution de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement est presque identique à celle du mélange 80/20 :  $\chi_c(\text{PLA})$  augmente jusqu'à une valeur seuil de 22 %. Ce résultat semble de nouveau suggérer que la phase PLA des mélanges à base de PMAH n'est que très peu ou pas branchée, comme suggéré au chapitre 3 (paragraphe 3.1.5). La cristallinité du mélange 80/20-SMGA-1 reste assez constante au cours du vieillissement, suggérant d'une part la présence de branchements dans cette phase et d'autre part que les variations des propriétés mécaniques ne peuvent être reliées qu'à l'effet de l'hydrolyse ou de la prise d'eau pour ce mélange.

Enfin, aucune variation significative des températures de fusion n'est observée, suggérant que la taille des lamelles cristallines reste inchangée au cours du vieillissement.

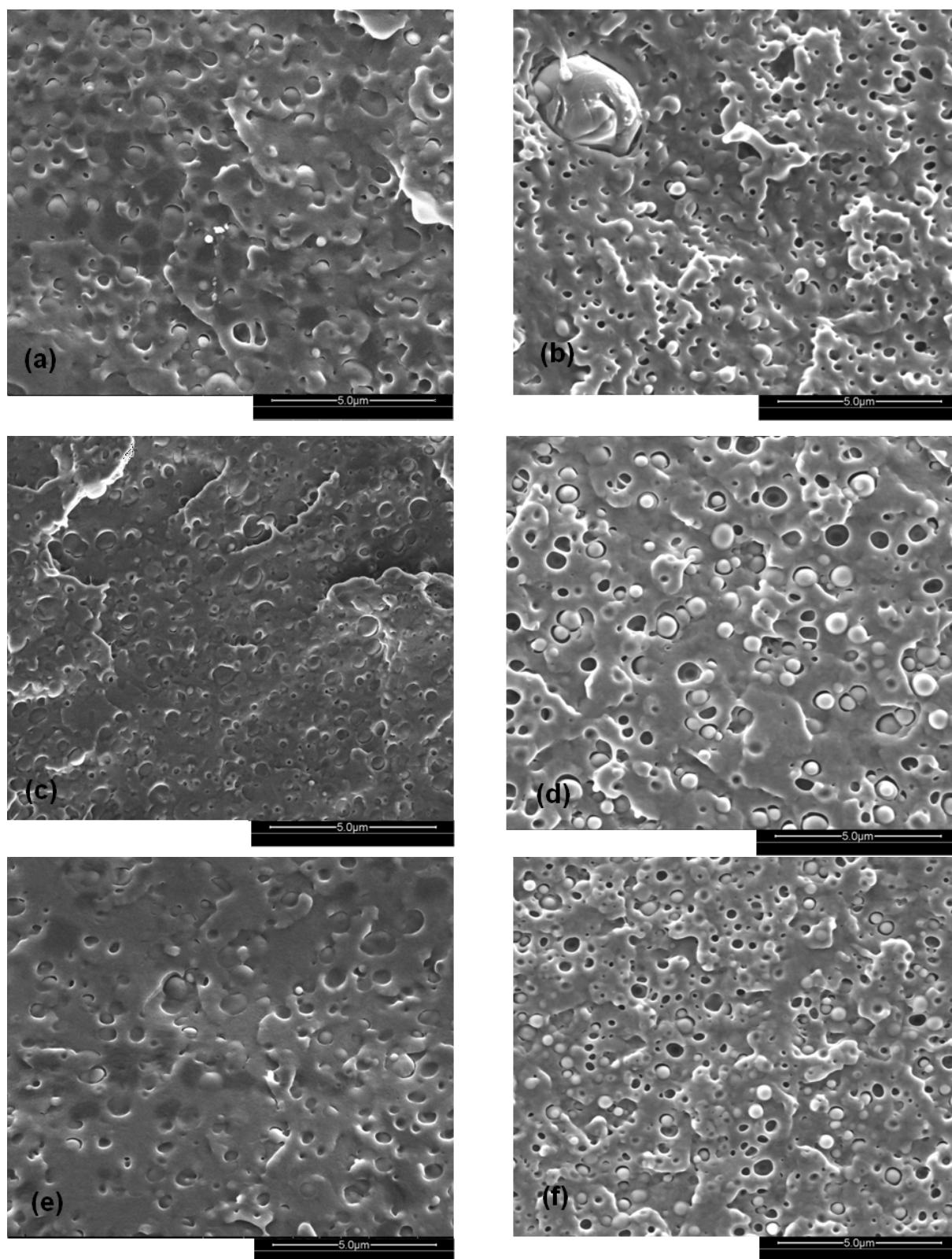


**Figure IV.45 : Evolution du taux de cristallinité du PLA en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-SMGA-1; (◆) 80/20-PMAH-1; (●) 80/20-PMAH-3**

#### *III.3.2.4. Suivi de la morphologie en fonction du vieillissement*

Le suivi de la morphologie en fonction du temps de vieillissement est rapporté en Figure IV.46. La microstructure initiale est caractérisée par des dispersions homogènes de P $\epsilon$ CL dans le PLA. Les interfaces entre les deux composés sont abruptes suggérant l'absence d'interactions entre PLA et P $\epsilon$ CL, quelque soit le mélange.





**Figure IV.46 : Clichés de MEBE d'échantillons fractures sous azote liquide 80/20-SMGA-1 avant (a) et après 120 h de vieillissement (b) 80/20-PMAH-1 avant (c) et après 120 h de vieillissement (d) 80/20-PMAH-3 avant (e) et après 120 h de vieillissement (f)**

Une évolution de la morphologie est observée au cours du vieillissement au niveau des interfaces qui semblent présenter des décohésions franches entre les inclusions sphériques et la phase continue, en particulier pour les longs temps de vieillissement. Cette observation suggère que les mélanges contenant des agents de polycondensation ne sont que peu compatibilisés ou que les éventuelles fonctions réactives formées aux interfaces puissent être hydrolysées préférentiellement. On observe également des différences de tailles des inclusions : SMGA-1 < PMAH-3 < PMAH-1

### *III.3.2.5. Conclusion*

Contrairement à ce qui a été rapporté pour les mélanges PLA/agent de polycondensation au paragraphe 2.1.1, la tenue à l'eau des propriétés mécaniques d'un mélange PLA/PεCL peut être très significativement améliorée via l'utilisation d'agents de polycondensation.

L'agent le plus efficace dans le cas d'un mélange PLA/PεCL m:m 80/20, est le SMGA à un taux d'incorporation de 1% en masse. Même si le taux d'absorption d'eau de ce mélange est supérieur à celui des mélanges à base de PMAH ainsi qu'à celui du mélange 80/20, la cinétique de diminution des propriétés mécaniques est très significativement inférieure à celle du mélange 80/20.

Bien que les mélanges à base de PMAH aient des propriétés initiales intéressantes, leur résistance à l'hydrolyse reste faible. En effet, leurs propriétés mécaniques sont assez proches de celles du mélange 80/20 pour les longs temps de vieillissement.

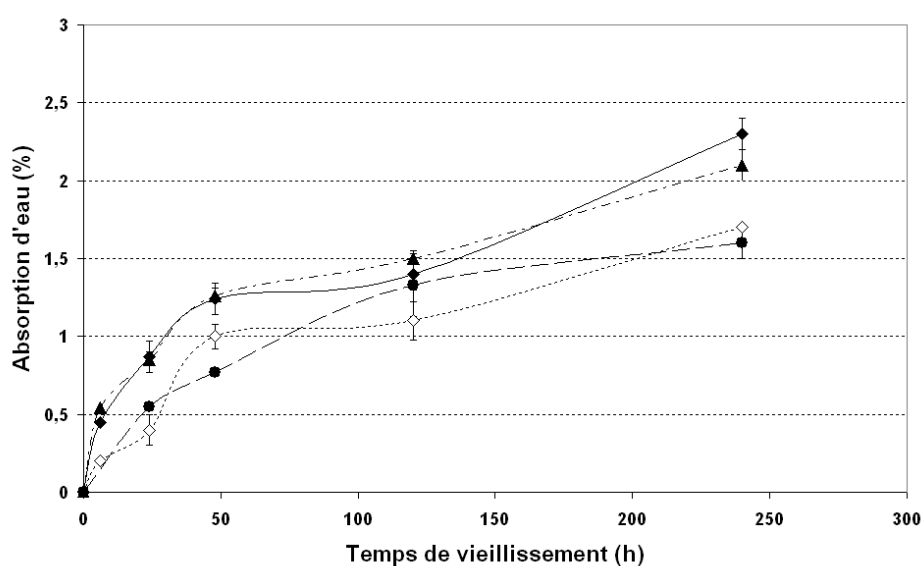
### **III.3.3. Etude du mélange PLA/PεCL irradié sous rayons gamma en présence d'un monomère photo-réactif**

Dans cette partie, l'effet de l'incorporation de monomères fonctionnels (le TAIC) dans un mélange PLA/PεCL m:m 80/20, et leur irradiation sous rayons gamma, sont étudiées. Les mélanges ont été sélectionnés au chapitre 3 pour leurs propriétés de résilience ainsi que leur aspect innovant (type de conditionnement lors de l'irradiation). Le but recherché est d'obtenir une amélioration du maintien des propriétés mécaniques lors du vieillissement hygrothermique via l'incorporation de réticulations et la compatibilisation du mélange. Les mélanges retenus dans le chapitre 3 pour être vieillis hygrothermiquement, sont le mélange contenant 1 % de TAIC pré-irradié à 25 kGy, le mélange contenant 3 % de TAIC pré-irradié à 10 kGy et le mélange contenant 3 % de TAIC post-irradié à 10 kGy. Ces mélanges sont

respectivement notés 80/20-1-25-G, 80/20-3-10-G et 80/20-31-10-B. Les résultats obtenus sont comparés à ceux du mélange 80/20.

### III.3.3.1. Absorption d'eau

La quantité d'eau absorbée au cours du vieillissement augmente pour tous les mélanges (Figure IV.47) et ne présente pas de palier d'absorption comme dans le cas des mélanges avec les agents de polycondensation.



**Figure IV.47 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-1-25-G; (◆) 80/20-3-10-G; (●) 80/20-3-10-B**

Ces résultats suggèrent qu'un phénomène de fissuration osmotique peut se produire, vers 240h de vieillissement, pour l'ensemble des mélanges, même si les observations microscopiques ne permettent pas de mettre en évidence ces fissurations. Tous les mélanges pré-irradiés présentent des prises d'eau supérieures à celle du mélange 80/20 ce qui peut être relié à la dégradation des mélanges ainsi qu'à une mauvaise cohésion potentielle entre les parties réticulées et les parties non modifiées. Le mélange post-irradié présente en revanche une prise d'eau très similaire à celle du mélange 80/20, comme observé dans le paragraphe 2.2.1 pour les mélanges PLA/TAIC. En revanche, au-delà de 120 h, même si les matériaux sont cassants, ils ne sont pas fragmentés avant la fin du test, comme dans le cas des mélanges PLA/TAIC irradiés. La littérature concernant la réticulation du PLA rapporte un simple ralentissement de la cinétique d'absorption d'eau par rapport au PLA vierge (*Phong, 2010*).

Ces différences peuvent être attribuées à des taux de réticulations plus élevés pour les études rapportées dans la littérature (*Phong, 2010*).

La comparaison de l'absorption d'eau des mélanges à base d'agents de polycondensation et de monomères photo-réactifs montre que le seul mélange dont la prise d'eau est plus faible que le mélange 80/20 est le mélange 80/20-PMAH-1. Ces observations pourraient être dues au nombre de branchements (effectifs) présents dans le mélange 80/20-PMAH-1. Cette hypothèse impliquerait que le mélange 80/20-PMAH-3 ait une absorption inférieure à celle des autres mélanges, ce qui n'est pas le cas. Les autres mélanges à base de polymères fonctionnels ont des prises d'eau supérieures au mélange 80/20, alors que les mélanges à base de monomères photo-réactifs ont des prises d'eau très similaires au mélange 80/20. Dans le chapitre 3, l'estimation des taux de réactions théoriques (chapitre 3, paragraphe 3.1.5) laisse penser que les mélanges à base de monomères photo-réactifs sont significativement plus branchés que le mélange 80/20-PMAH-1. Ainsi, les prises d'eau des mélanges additivés d'agents de polycondensation et de monomères photo-réactifs ne peuvent être interprétées à partir des taux de réactions théoriques de ces mélanges. Des mesures expérimentales des taux de réticulation et branchement effectifs devraient permettre d'étudier l'effet de ces réactions. Les taux de cristallinités des mélanges à base d'agent de polycondensation ou de monomères-photo-réactifs, sont assez similaires. Ce paramètre ne permet pas non plus d'expliquer les tendances observées au niveau de la prise d'eau en cours du vieillissement hygrothermique.

#### *III.3.3.2. Propriétés mécaniques*

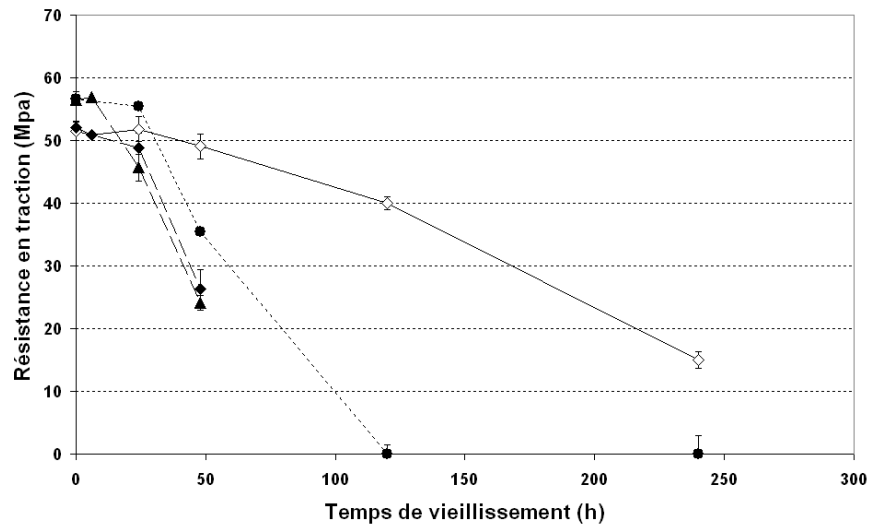
Les propriétés mécaniques en traction des mélanges en fonction du temps de vieillissement hygrothermique sont données dans les Figures IV.48 et IV.49.

Les résultats montrent que les résistances en traction initiales les plus hautes sont obtenues pour le mélange 80/20-3-10-G et 80/20-3-10-B. Ce résultat peut être justifié par un plus fort taux de réticulation du mélange comme discuté au chapitre 3. La résistance en traction des mélanges pré-irradiés est très similaire à celle du mélange 80/20, mais à partir de 120 h de vieillissement, les échantillons ne peuvent être testés mécaniquement à cause de leur fragilité (ils cassent dans les mors de la presse de traction). L'échantillon post-irradié présente une cinétique de diminution de la résilience en fonction du vieillissement plus basse que celle du mélange 80/20 ce qui permet d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes même au-delà de 120 h de vieillissement. Ce résultat est à relier à la présence de réticulations dans ce mélange bien que la prise d'eau du matériau soit aussi élevée que celle du mélange 80/20. Ce

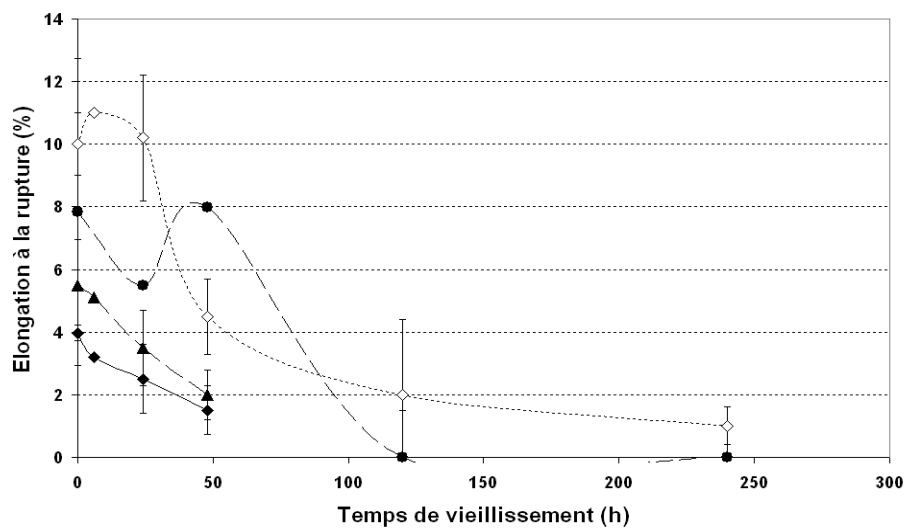
résultat soulève la question de la compréhension des mécanismes mis en jeu. En effet, il semble que la diffusion de l'eau et l'hydrolyse des fonctions esters soient les deux principaux phénomènes à considérer pour expliquer le vieillissement des mélanges étudiés. De plus, puisque la littérature rapporte que la cinétique globale d'hydrolyse du PLA est contrôlée par la réaction chimique d'hydrolyse et non par la diffusion de l'eau au sein des échantillons, il semble que la présence de réticulations ne suffise pas à expliquer les résultats obtenus (*Siparsky, 1997*). En effet, la prise d'eau du mélange 80/20-3-10-B étant identique à celle du mélange 80/20, les réactions chimiques d'hydrolyse devraient se produire à des cinétiques comparables.

L'évolution de l'élongation à la rupture (Figure IV.49) est assez comparable pour les mélanges et suit de près celle du mélange 80/20.

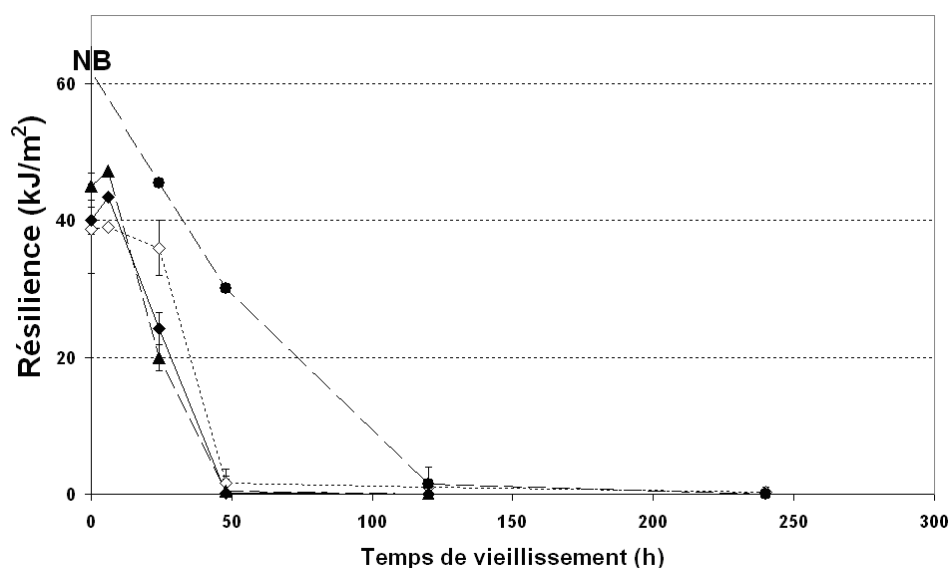
En revanche, les résiliences (Figure IV.50) présentent de fortes différences de comportement. La résistance au choc des mélanges pré-irradiés diminue assez rapidement en fonction du vieillissement et de façon très comparable à celle du mélange 80/20. Le mélange 80/20-3-10-B présente une cinétique de diminution de sa résilience comparable à celle des autres échantillons. Dans la mesure où sa résistance initiale est largement supérieure, les échantillons post-irradiés vieillis présentent encore une certaine ductilité à 48 h de vieillissement. Cependant, comme la cinétique de diminution de la résilience du mélange post-irradié est comparable à celle du mélange 80/20 vierge, notre objectif n'est pas encore atteint. En effet, bien que la durée de vie du mélange soit augmentée, sa résistance à l'hydrolyse reste identique. A partir de 120 h de vieillissement, tous les mélanges présentent des résiliences presque nulles, comme le mélange 80/20 vierge. Ces résultats sont contradictoires avec ceux de la littérature, où un changement radical des cinétiques de vieillissement est observé (*Phong, 2010*). Bien que les conditions de vieillissement de cette publication soient plus douces que les autres, ces résultats peuvent être reliés à un fort taux de réticulation initial.



**Figure IV.48 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-1-25-G; (◆) 80/20-3-10-G; (●) 80/20-3-10-B**



**Figure IV.49 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-1-25-G; (◆) 80/20-3-10-G; (●) 80/20-3-10-B**



**Figure IV.50 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-1-25-G; (◆) 80/20-3-10-G; (●) 80/20-3-10-B**

### III.3.3.3. Taux de cristallinité

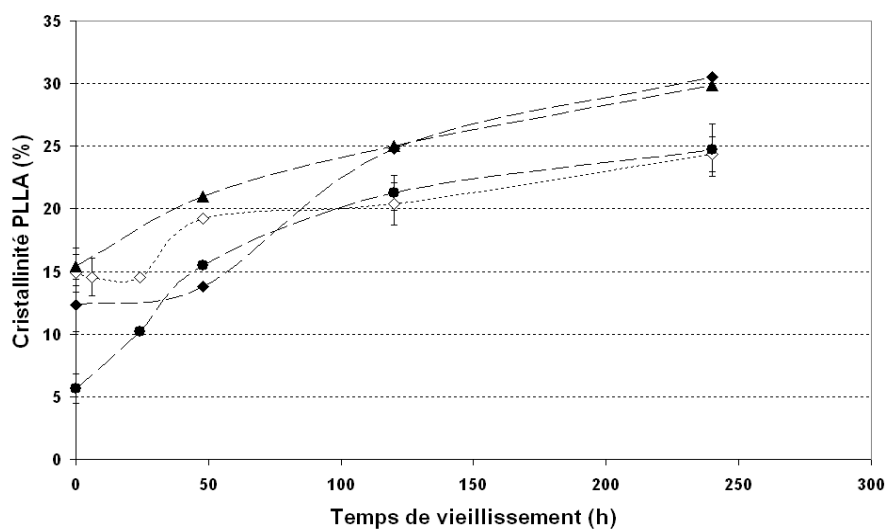
L'évolution des taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique est décrit dans la Figure IV.51 pour le PLA et dans la Figure IV.52 pour la PeCL.

Les résultats montrent que le PLA des mélanges irradiés cristallise au cours du vieillissement tout comme le mélange 80/20. La cristallinité du PLA des mélanges pré-irradiés, au cours du vieillissement, est toujours légèrement supérieure à celle du mélange 80/20. Cette observation s'explique difficilement dans la mesure où ces échantillons sont censés être réticulés. Il est cependant possible que ces matériaux soient plus sensibles à l'hydrolyse que le mélange 80/20, suite à la dégradation qu'ils sont susceptibles d'avoir subie lors de leur irradiation et de leur mise en forme (conditions de température et de cisaillement dégradantes). Cette hypothèse suggère que ces matériaux peuvent donner lieu à un phénomène de chimi-cristallisation, au cours du recuit lors du vieillissement.

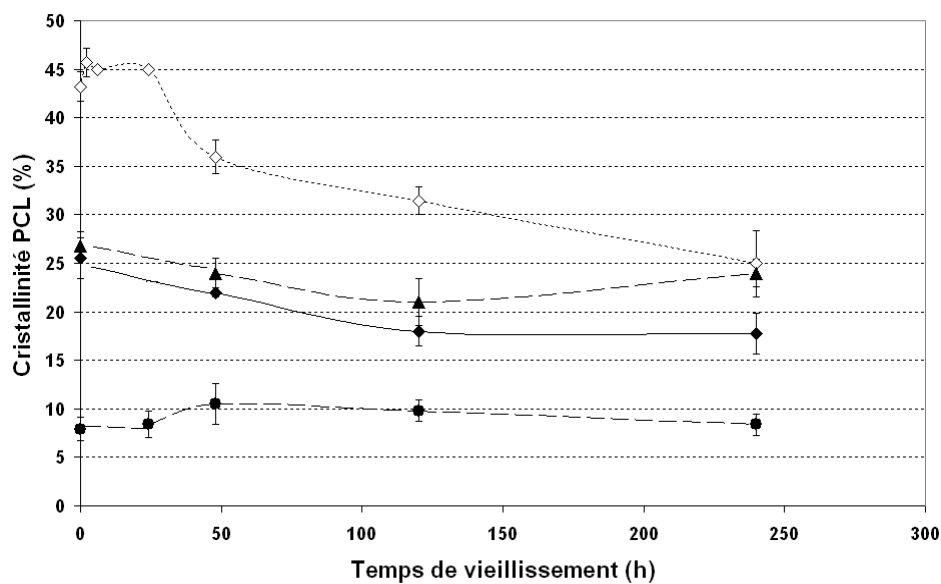
Dans le cas du mélange post-irradié, le taux de cristallinité initial du PLA, ainsi que son aptitude au recuit lors du vieillissement sont nettement inférieurs à ceux des autres mélanges. Comme suggéré au chapitre 3 (paragraphe 3.2.6), cette tendance peut être expliquée par la présence de réticulations dans le PLA.

Dans le cas de la PeCL, même si cette dernière est très certainement fondue au cours du vieillissement, il semble que les valeurs obtenues pour le mélange post-irradié soient

également inférieures à celles des autres mélanges, ce qui peut être relié à la présence de réticulations.



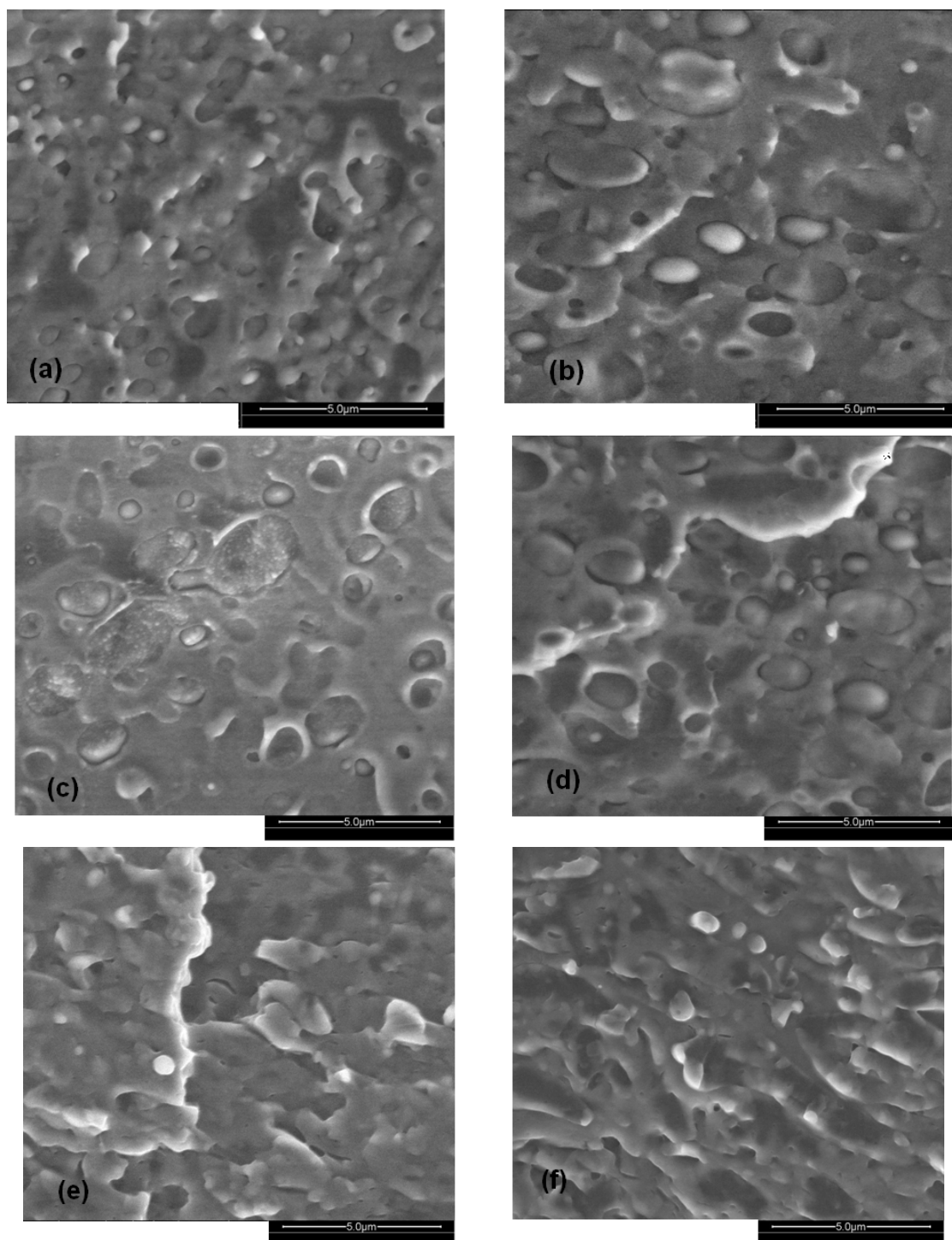
**Figure IV.51 : Evolution du taux de cristallinité du PLA en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-1-25-G; (◆) 80/20-3-10-G; (●) 80/20-3-10-B**



**Figure IV.52 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-1-25-G; (◆) 80/20-3-10-G; (●) 80/20-3-10-B**



### III.3.3.4. Suivi de la morphologie en fonction du vieillissement



**Figure IV.53 :** Clichés de MEBE d'échantillons fractures sous azote liquide 80/20-1-25-G avant (a) et après 48 h de vieillissement (b); 80/20-3-10-G avant (c) et après 48 h de vieillissement (d); 80/20-3-10-B avant (e) et après 48 h de vieillissement (f)

Bien qu'il n'ait pas été possible d'identifier d'effet compatibilisant sur les mélanges irradiés en présence de monomères photo-réactifs (chapitre 3 paragraphes 3.2.5 et 3.2.6), les morphologies des mélanges vieilliss ne présentent pas de décohésions nettes entre les phases de polyesters comme dans le cas de mélange 80/20. Cette observation peut être justifiée en partie par le fait que les matériaux vieilliss n'ont subi que 48h de test hygrothermique (les échantillons qui ont été vieilliss davantage sont trop fragiles pour être cryofracturés pour observation). Il se pourrait donc qu'en plus des réticulations au sein des deux polyesters, des réactions interfaciales de compatibilisation puissent avoir lieu lors de la préparation des échantillons. Cependant, cette hypothèse sur la compatibilisation du mélange n'est pas appuyée par les valeurs de résistance en traction initiale des mélanges, ni par la résistance au vieillissement de ces derniers.

### *III.3.3.5. Conclusion*

L'étude de l'effet de monomères photo-réactifs ainsi que de l'irradiation gamma sur l'évolution des propriétés lors du vieillissement d'un mélange PLA/PeCL a permis de mettre en avant que tous les mélanges étudiés possèdent une durée d'utilisation plus courte que le mélange vierge. Les prises d'eau des échantillons pré-irradiés sont significativement plus fortes alors que celle des échantillons post-irradiés est assez identique à celle du mélange vierge. La chute des propriétés mécaniques des mélanges pré-irradiés, est également plus prononcée que celle du mélange vierge. Bien que la résilience initiale du mélange post-irradié soit améliorée, la cinétique de dégradation de cette propriété est identique à celle du mélange vierge. Le phénomène de recuit du PLA au cours du vieillissement, observé en DSC est cependant moins prononcé pour les échantillons post-irradiés. En conclusion, l'obtention de réticulations via l'utilisation de rayons gamma dans un mélange de polyesters n'a pas permis d'amélioration de l'évolution des propriétés en vieillissement. Cependant, cette approche n'avait jamais été rapportée à ce jour.

## **IV. Conclusion générale**

L'étude du vieillissement hygrothermique des matériaux à base de PLA permet d'évaluer la tenue dans le temps des propriétés mécaniques de ces matériaux. Différentes voies de modification de la tenue de ces propriétés sont comparées : la réticulation (via l'incorporation d'agents de polycondensation ou de monomères photo-réactifs) et les mélanges de polymères.

L'additivation au PLA d'agents de polycondensation a entraîné des taux d'absorption d'eau plus importants alors que la tenue de leurs propriétés a pu être améliorée dans le cas de l'utilisation du SMGA. Cette observation est reliée à la présence de réticulations au sein du matériau sans pour autant que les phénomènes d'absorption d'eau soient totalement compris. Le PMAH n'apporte pas d'amélioration, ce qui peut être relié en partie à la nature chimique des groupements réactifs mis en jeu. L'irradiation sous rayonnement gamma de mélanges PLA/monomère photo-réactif, permet d'obtenir des matériaux ayant différents taux de réticulation, selon le mode de conditionnement au moment de l'irradiation, le taux de monomère et la dose d'irradiation. Ces matériaux sont très peu ductiles et leurs prises d'eau sont plus élevées que celle du PLA. Ces comportements sont associés à la coexistence de réticulations et de dégradations. De plus, la perte des propriétés mécaniques de ces matériaux est plus importante que celle du PLA. Leurs durées de vie dans ces conditions de vieillissement sont plus courtes.

Le mélange d'un modifiant au choc au PLA a montré une amélioration des propriétés initiales par rapport au PLA. Les propriétés mécaniques obtenues résistent moins bien au vieillissement hygrothermique. Ce résultat a été relié à la faible compatibilité de ces mélanges.

L'étude des mélanges non compatibilisés PBS/PLA et PLA/PeCL a montré que ces mélanges de polymère présentent des propriétés faibles en vieillissement. Dans le cas des mélanges PLA/PBS m:m 40/60, la résilience initiale est largement améliorée par rapport à celle du PLA. Cependant, la perte des propriétés au cours du vieillissement est très rapide. La constante d'hydrolyse du PLA pur en vieillissement hygrothermiquement à 65 °C a pu être déterminée ainsi que celle du PBS pur ce qui n'avait pas été rapporté à ce jour à notre connaissance. Dans le cas des mélanges PLA/PeCL m:m 80/20, les résultats sont très similaires à ceux du PLA pur.

Deux voies d'amélioration des propriétés du mélange PLA/PeCL m:m 80/20 ont été testées, l'utilisation d'agents de polycondensation et la réticulation sous rayons gamma. Les mélanges PLA/PeCL à base d'agent de polycondensation ont montré que cette approche peut avoir un potentiel intéressant. Bien que les taux d'absorption d'eau soient plus importants pour ces mélanges que pour le mélange PLA/PeCL vierge, la durée de vie des matériaux est sensiblement améliorée en particulier en présence de SMGA. Par ailleurs, la caractérisation de mélanges irradiés sous rayons gamma en présence de monomères photosensibles, a permis de

mettre en avant une diminution de la résistance au vieillissement, contrairement à ce qui était recherché.

En ouverture, la complexité des relations entre absorption d'eau et perte des propriétés mécaniques nécessite l'utilisation de techniques de caractérisations complémentaires. Il serait intéressant d'étudier la perte de matière par élution durant le test hygrothermique. La caractérisation systématique des masses molaires moyennes des échantillons à cœur et en surface permettrait également de pouvoir éventuellement mieux appréhender les relations existant entre absorption d'eau et hydrolyse. Dans le cas des mélanges de polymères, des mesures RMN permettraient également de pallier au souci de superposition des pics d'élution en CES. Enfin, l'utilisation d'une cellule de perméabilité serait tout à fait intéressante de façon à pouvoir avoir accès aux caractéristiques de diffusion, de perméabilité et de solubilité de l'eau dans ces matériaux.



**Chapitre V. Etude du  
vieillissement accéléré de  
mélanges à base de  
polyesters : contrôle de la  
fragmentation.**

*Le but de cette partie est de pouvoir d'étudier la dégradation de polyesters aliphatiques afin d'une part, d'en limiter la dégradation en utilisation et, d'autre part, d'augmenter leur cinétique de fragmentation en fin de vie. Pour ce faire, l'étude se limite au PLA, ainsi qu'à plusieurs mélanges d'intérêt à base de modifiant au choc et d'agent de polycondensation, étudiés dans les chapitres précédents.*

## **I. Cadre de l'étude et méthodologie**

Cette étude a pour but de maîtriser la dégradation de polyesters aliphatiques et de leurs mélanges. L'accélération de la dégradation en fin de vie est une façon de permettre d'améliorer la dégradabilité des polyesters aliphatiques étudiés, en diminuant la durée de la phase de fragmentation (qui correspond à la phase préliminaire de la biodégradation) tout en assurant un maintien de leurs propriétés au cours de leur utilisation en service.

La possibilité de déclencher la cinétique de dégradation des polyesters compostables, tels que le PLA par additivation a déjà été traitée (Tsuji, 2005; Sakai, 2001). Cependant, l'augmentation de la cinétique de dégradation de mélanges à base de PLA incorporant des modifiants au choc ou des agents de polycondensation, n'a pas été rapporté dans la littérature.

Dans cette étude, les échantillons étudiés sont sous forme de films, réalisés par calandrage. Le choix de travailler sur des films se justifie par le fait que la PLA, pourtant transparent aux rayons UV, est mélangé ici à divers polymères (acryliques, ...), qui absorbent les rayons UV et pour lesquels il faut travailler sur de faibles épaisseurs pour ne pas obtenir d'inhomogénéité de vieillissement.

Les effets de plusieurs paramètres, sur la variation des propriétés mécaniques et des masses molaires moyennes, sont étudiés :

- Le taux d'incorporation de complexes de métaux oxydants (appelés dans la suite catalyseurs d'oxydation)
- Le taux de modifiant au choc
- Le taux d'agent de polycondensation

Afin d'étudier l'influence de trois types de vieillissement (vieillissement thermique, photo-vieillissement et vieillissement hydrothermique), plusieurs types de caractérisation sont réalisées. La spectroscopie infrarouge permet de suivre le degré d'oxydation des matériaux. Les tests de traction, l'analyse par DSC et la chromatographie d'exclusion stérique (CES) permettent d'évaluer la perte des propriétés mécaniques, les modifications structurales et de

masses molaires respectivement au cours des différents vieillissements et pour les différents matériaux.

## **II. Matériaux et mise en oeuvre**

### **II.1. Matériaux utilisés**

Les matériaux étudiés sont le PLA vierge, les mélanges à base de PLA incorporant 1 et 3 % en masse de catalyseurs d'oxydation, notés MM-1 et MM-3. Par ailleurs, plusieurs mélanges d'intérêt sélectionnés à partir du chapitre 3 sont également testés pour lesquels 1% en masse de catalyseur d'oxydation a été incorporé : le mélange BSTR150-5, noté BSTR150-5-MM-1 et les mélanges notés PMAH-3-MM et PMAH-3-MM-1.

Le mélange maître à base de polyoléfines contenant des catalyseurs d'oxydation, noté MM, fourni par l'entreprise Symphony Plastics, est à base de polyéthylène basse densité et contient 0,56 % en masse d'additif oxydant ainsi que divers stabilisants. Le catalyseur d'oxydation est un complexe de manganèse. Le mélange maître à base de catalyseurs d'oxydation, est validé OECD 208 et remplit les critères des tests d'écotoxicité à court terme issus des normes de compostage actuellement en vigueur, (ainsi que ceux relatifs au contact alimentaire et à la directive REACH). Quoiqu'il en soit, l'intérêt de l'additivation, dans des polymères compostables, de mélanges maîtres à base de polyoléfines contenant des catalyseurs d'oxydation, ne peut être pleinement justifié que par une étude écotoxicologique complète.

### **II.2. Caractérisation des matériaux avant vieillissement**

#### **II.2.1. Masses molaire moyennes**

La baisse de viscosité en fondu qualitative observée pour les matériaux à base de PLA contenant du MM, semble indiquer que ces derniers subissent une dégradation lors de la mise en œuvre. La littérature sur les polyoléfines suggère que l'existence d'une dégradation, significative dès l'étape de mise en œuvre, puisse être le signe de l'amorçage d'une réaction d'oxodégradation en chaîne (*Scott, 2000*). Afin de vérifier cette hypothèse, des caractérisations des échantillons ont été réalisées par CES après calandrage et après 6 mois de stockage à l'air à 25 °C. Le Tableau V.1 donne les valeurs des masses molaires moyennes en



nombre et des indices de polymolécularité pour le PLA et les mélanges MM-1 et MM-3. Les résultats montrent que ces grandeurs ne varient pas significativement au cours du temps.

## II.2.2. Propriétés mécaniques

Les caractérisations mécaniques de ces échantillons, après plusieurs mois de stockage, ont montré que les propriétés mécaniques en traction restent inchangées (résultats non présentés).

Ainsi, les valeurs de masses molaires moyennes en nombre, dans le cas des vieillissements accélérés, réalisés dès les premières semaines suivant l'étape de mise en œuvre, doivent être exclusivement reliées à ces vieillissements.

Cependant, rien n'exclut que les matériaux ne sont déjà soumis à une réaction d'oxodégradation en chaîne dont la cinétique serait très faible à 25°C. Pour conclure, des mesures pour des temps plus longs (12 mois) devraient permettre de confirmer cette hypothèse.

**Tableau V.1 Paramètres CES avant vieillissement et après 6 mois de stockage à température ambiante à l'air libre/CES (eq. PS THF, 25 °C) .**

	Après calandrage		6 mois plus tard	
	M <sub>n</sub>	I	M <sub>n</sub>	I
<b>PLA</b>	82800	1,98	79900	1,76
<b>MM-1</b>	71790	1,95	86600	1,57
<b>MM-3</b>	61250	1,99	63647	1,77

### **III. Vieillissement thermique, photo-vieillissement et vieillissement hydrolytique de films à base de PLA**

#### **III.1. Introduction**

Trois types de vieillissements sont réalisés : un vieillissement thermique, ( $T = 65\text{ °C}$ ), un vieillissement photochimique accéléré à sec, ( $T = 65\text{ °C}$ ) et un vieillissement photochimique accéléré humide ( $T_{\text{air}} = 60\text{ °C}$ ,  $T_{\text{eau}} = 40\text{ °C}$ ).

Dans tous les cas de vieillissement, un suivi au cours du temps a été effectué :

- Jusqu'à 2000 h pour le vieillissement thermique
- Jusqu'à 2000 h pour le photo-vieillissement sec
- Jusqu'à 1600 h pour le photo-vieillissement humide

#### **III.2. Vieillissement thermique**

Les vieillissements thermiques réalisés en étuve ont plusieurs intérêts. D'une part, il est possible d'envisager pouvoir décomposer les vieillissements photochimiques accélérés secs et humides. De plus, il est intéressant d'étudier la dégradation thermique afin de vérifier si le phénomène d'oxodégradation peut être activé thermiquement (vers  $65\text{ °C}$ ) pour le PLA additivé de catalyseurs d'oxydation, ce qui présente un intérêt concernant la gestion de fin de vie des polyesters aliphatiques.

Les énergies nécessaires à l'amorçage du phénomène d'oxodégradation sont normalement supérieures à celles pouvant être obtenues thermiquement. En effet, la littérature rapporte principalement le déclenchement des réactions d'oxodégradation par irradiation UV (*Scott, 2000*). En outre, les températures utilisées lors des vieillissements accélérés jouent le rôle de simples catalyseurs du phénomène de dégradation en chaîne (*Scott, 2000*). Cependant, certaines références étudiant des polyoléfines additivées de catalyseurs d'oxydations, rapportent une catalyse du vieillissement dès  $60\text{ °C}$  (*Johnson, 1993*).

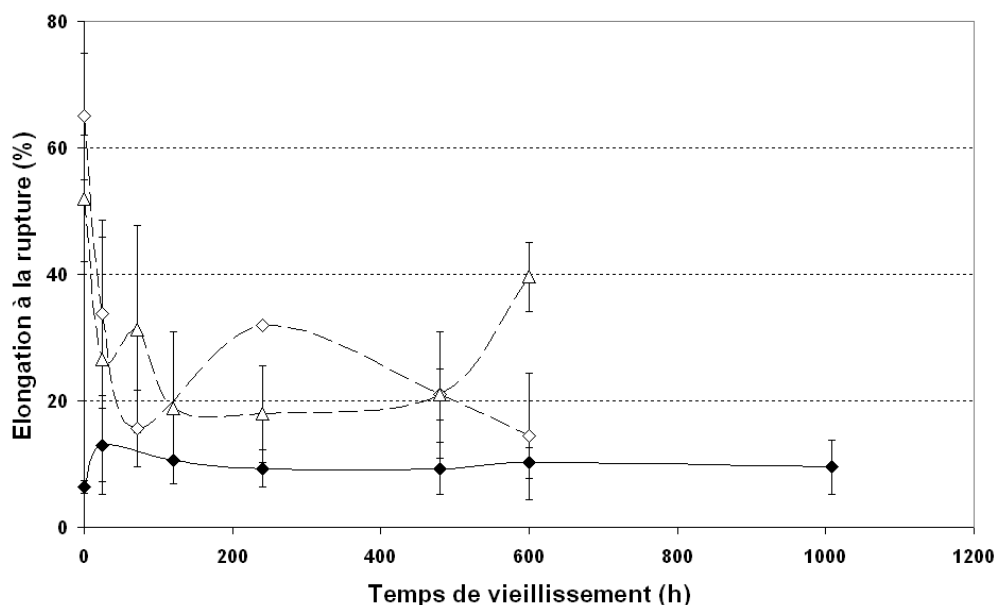
Concernant l'intérêt de la gestion de fin de vie des polyesters aliphatiques, il faut noter que ces matériaux sont actuellement destinés à être compostés dans des composteurs industriels où les températures peuvent atteindre  $65\text{ °C}$ . Ainsi, si les catalyseurs oxydants sont actifs à ces températures, les cinétiques de dégradation globales peuvent être augmentées.

### III.2.1. Vieillissement thermique du PLA et de mélanges PLA / mélange maître à base de catalyseur oxydant

#### *III.2.1.1. Evolution des propriétés mécaniques*

Les variations des élongations à la rupture sont rapportées dans la Figure V.1. Les résultats montrent que les élongations initiales mesurées sont très différentes de celles obtenues dans le chapitre 3 sur les barres haltères, en raison des différences d'épaisseurs entre ces échantillons (4 mm contre 150  $\mu\text{m}$  ici). Le PLA a une élongation à la rupture plus faible que le mélange MM-3, elle-même plus faible que celle de l'échantillon MM-1. Quatre causes à ces variations peuvent être a priori identifiées, afin d'expliquer ces différences : la géométrie des films, leur degré de dégradation initial, la présence de LDPE dans les mélanges et le mode de préparation des éprouvettes. Même si les films n'ont pas tous la même épaisseur (170  $\mu\text{m}$  pour le PLA vierge contre 150  $\mu\text{m}$  pour le mélange MM-1), ces faibles variations d'épaisseur ne peuvent justifier les variations d'élongation mesurées. Bien que la température de mise en œuvre du PLA est plus élevée que celle des mélanges (180 °C pour le PLA vierge contre 160 °C pour le MM-1), les mesures des masses molaires (paragraphe 2.2.1) montrent que ce sont les matériaux les plus dégradés qui ont des plus grandes élongations. La présence de polyéthylène dans les mélanges est susceptible d'améliorer l'élongation à la rupture. Cependant, les quantités de LPDE sont assez faibles. De plus, ce polymère est immiscible dans le PLA. Enfin, la phase de préparation des éprouvettes, à l'aide d'un emporte pièce, induit des contraintes sur l'échantillon de PLA vierge (présence de traces blanches sur le film) et peut être à l'origine des évolutions observées. Ces contraintes pourraient faire office de points de rupture lors du test de traction expliquant ainsi la faible élongation du PLA pur.

Lors du vieillissement du PLA, aucune variation significative d'élongation à la rupture n'est observée, et ce malgré l'augmentation de cristallinité rapportée dans la Figure V.2. Pour les mélanges PLA/MM, l'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement ne permet pas de conclure sur l'effet des catalyseurs d'oxydations. En effet, l'élongation à la rupture des mélanges MM-3 et MM-1 diminue en fonction du temps de vieillissement. Cependant, les écarts types sont très importants.



**Figure V.1 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement thermique, (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3**

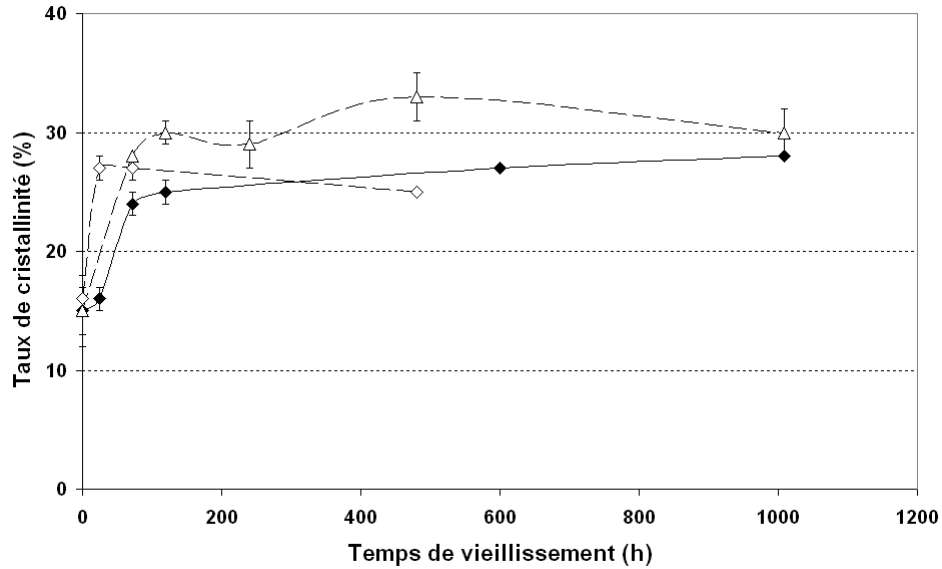
#### *III.2.1.2. Evolution des taux de cristallinité*

L'évolution du taux de cristallinité (Figure V.2) montre une augmentation de 10 à 15 % pour les faibles temps de vieillissement, suivi d'un plateau. Cette tendance peut être attribuée au recuit du PLA durant le test de vieillissement.

Les taux de cristallinité du mélange MM-3 sont plus élevés, de 5 %, que ceux du PLA pur. Cette observation peut être reliée à la forte baisse de masse molaire moyenne des mélanges PLA/MM, en fonction du temps de vieillissement. Ceci suggère une plus grande aptitude à cristalliser (par chimi-cristallisation).

#### *III.2.1.3. Evolution des masses molaires moyennes*

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre, en fonction du temps de vieillissement, est rapportée dans la Figure V.3 et le Tableau V.2. Les masses molaires initiales des échantillons baissent considérablement en fonction du taux d'incorporation de catalyseurs d'oxydation. Ceci semble indiquer que la présence seule de catalyseurs d'oxydation entraîne une dégradation du PLA, dès l'étape de mise en œuvre.

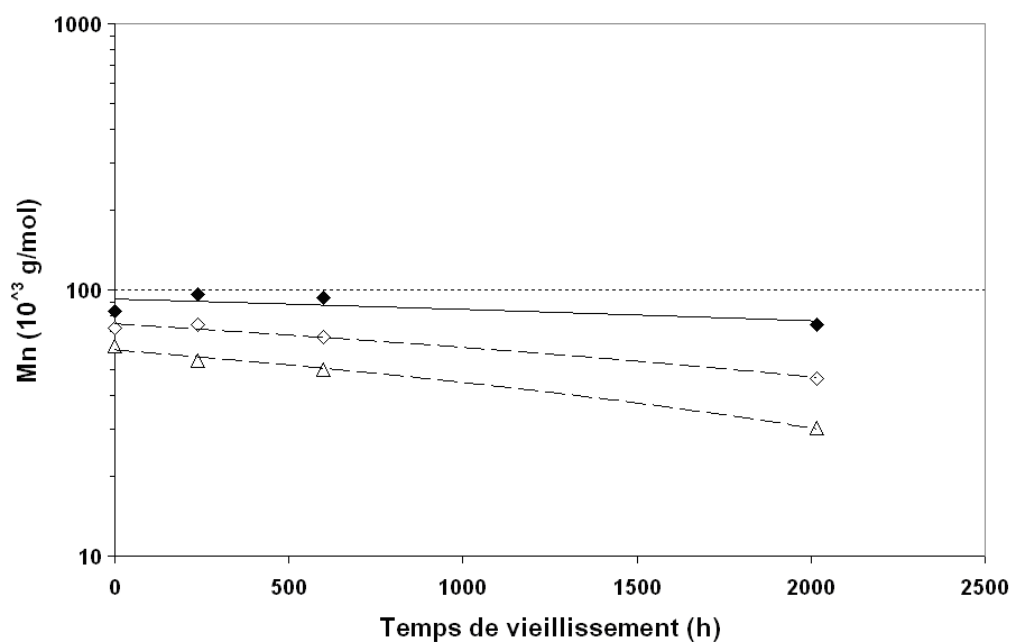


**Figure V.2 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement thermique, (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3**

Cette observation est à rapprocher de la baisse de viscosité à l'état fondu observée lors de la mise en œuvre par calandrage : les mélanges ont une viscosité plus basse que le PLA vierge. Cette dégradation est fonction du taux d'incorporation de catalyseur d'oxydation. Ceci a déjà été rapporté dans le cas de certaines polyoléfines (*Scott, 2000*) et pourrait être pallié par l'incorporation de stabilisants adaptés aux polyesters.

L'évolution en fonction du vieillissement montre de faibles diminutions. Cependant, ces variations des masses molaires moyennes (en équivalents PS) suivent des cinétiques d'ordre 1, avec de bons coefficients de corrélation ( $k = 1,94 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  pour le PLA vierge). Les constantes montrent un effet significatif des catalyseurs d'oxydation. Les incorporations de 1 et 3 % en masse permettent d'augmenter la constante de dégradation de 230 et 390 %, respectivement. En outre, la cinétique, d'ordre dégénéré, d'augmentation du nombre de coupure de chaînes, en fonction du vieillissement thermique, est caractérisée par une constante de  $0,28 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$  selon un coefficient de corrélation de 0,84. Cette valeur est à rapprocher des résultats du chapitre 4, sur l'hydrolyse en conditions hygrothermique ( $k = 5,85 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ), et permet d'évaluer la composante de l'hydrolyse pure à  $5,57 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ .

Par ailleurs, une faible dégradation est observée aussi bien pour le PLA que pour les mélanges PLA/MM, à 65 °C. Ces variations n'impliquent pas une diminution du domaine d'application de ces matériaux, dont le maintien des propriétés (mécaniques entre autres), au cours du temps, est recherché.



**Figure V.3 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de vieillissement thermique (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3**

**Tableau V.2 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un vieillissement thermique pour le PLA, le MM-1 et le MM-3**

Matériaux	Constante ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )	Coefficient de corrélacion
PLA	0,00194	0,87
MM-1	0,0065	0,97
MM-3	0,0095	0,99

#### III.2.1.4. Résultats versus littérature

L'étude de la dégradation thermique du PLA, vers 60 °C, a été peu traitée dans la littérature. En revanche, de nombreuses références étudient sa dégradation thermique à l'état fondu. Ces dernières rapportent des modèles cinétiques d'ordre 1 et des vitesses de l'ordre de  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (Gupta, 1982 ; Wachsen, 1997).

Ho et al. étudient le vieillissement de films de PLA commerciaux (Cargill-Dow et Chronopol) de 155 000, 140 000 et 77 000 Da (*Ho, 1999-a*). Les conditions de vieillissement sont une température de 55 °C, une humidité relative de 10%. Cependant, l'épaisseur des films n'est pas donnée (*Ho, 1999-a*). Les résultats extrapolés, à partir de cette publication, montrent des cinétiques, en fonction de la masse molaire moyenne en poids de l'ordre de  $0,049$  à  $0,079 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,97). Cela est très proche des valeurs calculées pour les mélanges PLA/MM.

De nombreuses études ont en revanche étudié la dégradation de polyoléfinés en présence de métaux oxydants, rapportant des cinétiques pouvant aller jusqu'à  $19 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  à 55 °C (*Jonhson, 1993*).

### *III.2.1.5. Conclusion*

Le vieillissement thermique à 65 °C de films de PLA et de PLA/MM montrent que les taux de cristallinité augmentent en fonction du vieillissement jusqu'à atteindre un plateau (à deux taux de 1 et 3 % en masse de catalyseurs d'oxydation). Les valeurs maximales sont atteintes pour le mélange MM-3.

Les cinétiques de vieillissement sont assez lentes mais peuvent être mesurées en fonction des variations des masses molaires moyennes. Les constantes cinétiques du premier ordre décrivant la dégradation des mélanges, montrent un effet significatif des catalyseurs d'oxydation. Les incorporations de 1 et 3 % en masse de MM permettent d'augmenter la constante de dégradation de 230 et 390 % respectivement.

Dans le cas du PLA, l'étape de mise en œuvre engendre une dégradation du polymère, via la combinaison de temps de séjours et de températures trop élevés. Cependant, la littérature rapporte que ce problème peut être résolu par l'optimisation du ratio anti-oxydants/catalyseurs d'oxydation.

Ces résultats permettent d'envisager d'incorporer des additifs faiblement fragmentables à du PLA afin d'en améliorer les propriétés initiales. Ceci se fait tout en conservant un taux de fragmentation global identique à celui du PLA vierge à l'aide de catalyseurs d'oxydation.

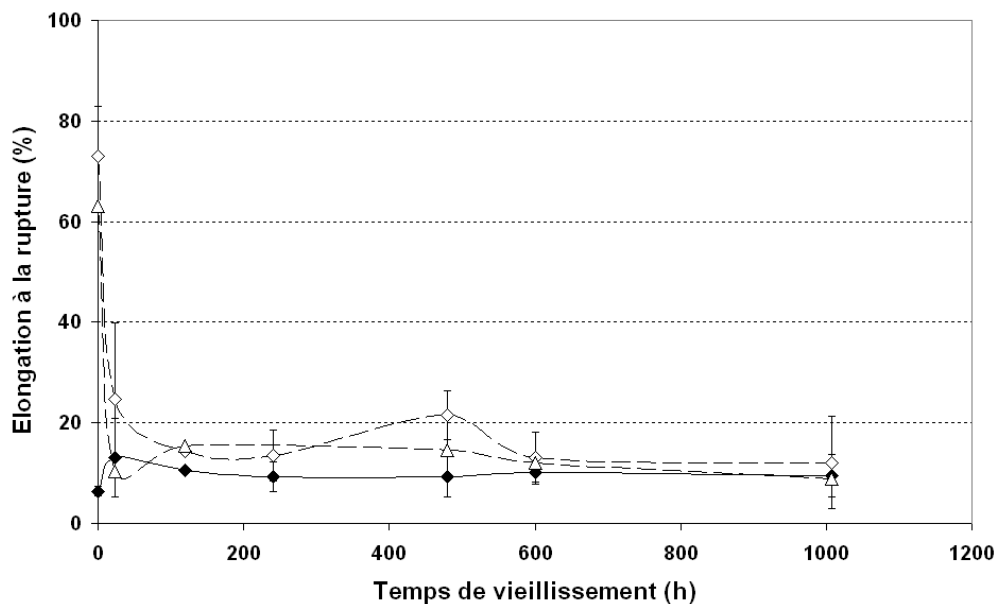
### III.2.2. Vieillissement thermique de mélanges PLA / modifiant au choc et PLA / agent de polycondensation

#### III.2.2.1. Vieillissement thermique des mélanges PLA contenant des modifiants au choc

##### III.2.2.1.1. Evolution des propriétés mécaniques

L'évolution de l'élongation à la rupture est représentée dans la Figure V.4. Les films BSTR150-5 et BSTR150-5-MM-1 présentent des élongations à la rupture, initiales, supérieures à celles du PLA pur comme rapporté par la littérature (*Murariu, 2007; Murariu 2008*). A la vue des écarts types, les valeurs des élongations à la rupture des mélanges BSTR150-5 et BSTR150-5-MM-1 ne sont pas statistiquement différentes (Figure V.4). De plus, aucune variation significative de l'élongation à la rupture en fonction du taux d'incorporation de MM n'est observée, contrairement aux mélanges PLA/MM. Cette observation suggère que la dégradation lors de la mise en œuvre, en présence de MM, des mélanges contenant du BSTR150 est moindre que celle du PLA vierge, ce qui ne peut être confirmé par CES.

L'élongation à la rupture des mélanges chute très rapidement en fonction du temps de vieillissement et devient très proche de celle du PLA, dès les premières heures de vieillissement.



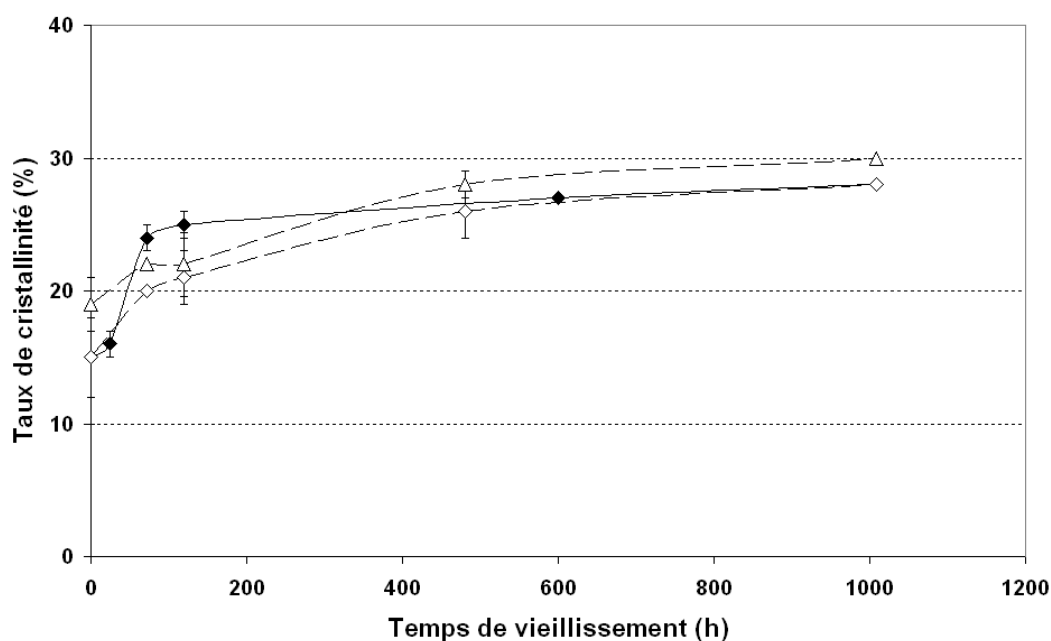


**Figure V.4 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement thermique, (♦) PLA; (◇) BSTR150-5 ; (Δ) BSTR150-5-MM-1**

### III.2.2.1.2. Evolution des taux de cristallinité

La variation des taux de cristallinité (Figure V.5) montre que les cristallinités augmentent pour tous les échantillons en fonction du temps de vieillissement. Les résultats ne montrent pas de différences significatives entre les mélanges et le PLA pur, pouvant justifier de l'évolution des élongations à la rupture. Cela suggère que seule la dégradation influence l'élongation à la rupture des mélanges à base de BSTR150 au cours du vieillissement.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux observés pour les mélanges PLA/MM, dont le taux de cristallinité est légèrement augmenté en fonction de la fraction massique de MM. Ce résultat pourrait être relié aux faibles dégradations initiales des mélanges à base de BSTR150.



**Figure V.5 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement thermique, (♦) PLA; (◇) BSTR150-5 ; (Δ) BSTR150-5-MM-1**

### III.2.2.1.3. Evolution des masses molaires moyennes

Dans la mesure où il n'a pas été possible de séparer le PLA du BSTR150, à l'aide de techniques de fractionnement, et qu'un seul pic d'élution est observé en CES, la masse molaire moyenne en nombre du PLA n'est pas accessible. L'évolution de la masse molaire

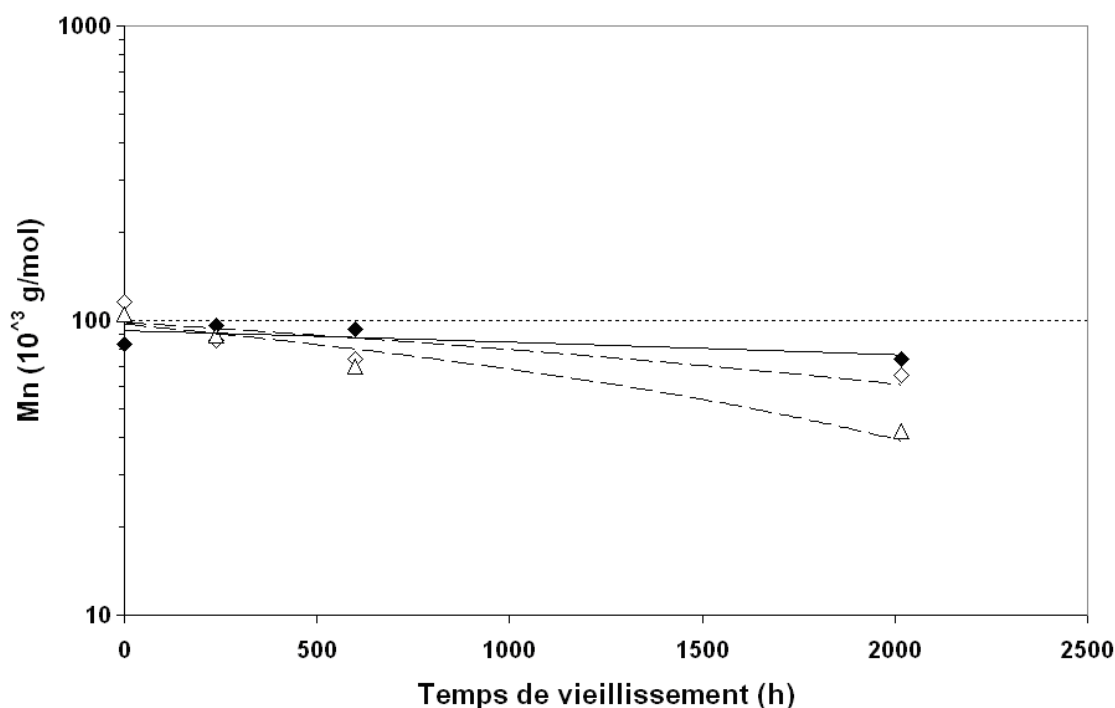
moyenne en nombre du mélange, composé à 95% en masse de PLA, est donnée dans la Figure V.6.

L'évolution des masses molaires moyennes, en fonction du temps de vieillissement (Figure 6), montre que le mélange BSTR150-5 se dégrade légèrement plus rapidement que le PLA. Cela peut être relié à la nature chimique du BSTR150 ou à un artéfact de mesure relié au fait que ces mélanges ne peuvent être séparés par extraction sélective avant d'être caractérisés par CES.

De plus, une baisse des masses molaires moyennes en présence de catalyseur d'oxydation est observée. Cela suggère qu'un phénomène de dégradation peut être dû à l'étape de mise en œuvre comme dans le cas du PLA.

Le Tableau V.3 présente les constantes de dégradation du mélange BSTR150-5 et BSTR150-5-MM-1 selon un modèle cinétique du premier ordre. La cinétique de dégradation du mélange BSTR150-5 est très proche de celle du mélange PLA/MM ( $0,065.10^{-6} \text{ s}^{-1}$  contre  $0,061.10^{-6} \text{ s}^{-1}$  respectivement).

Pour le mélange BSTR150-5-MM1, la cinétique de dégradation augmente de 100 % avec l'incorporation de 1 % en masse de MM. Ceci est inférieur au PLA pur dont l'augmentation de la constante de dégradation est de 230 % dans ces conditions.



**Figure V.6 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de vieillissement thermique (♦) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) BSTR150-5-MM-1**

**Tableau V.3 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un vieillissement thermique pour le PLA, BSTR150-5 et le BSTR150-5-MM-1**

<b>Matériaux</b>	<b>Constante (10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coefficient de corrélation</b>
PLA	0,00194	0,87
BSTR150-5	0,061	0,68
BSTR150-5-MM-1	0,122	0,98

#### III.2.2.1.4. Conclusion

Après vieillissement thermique à 65 °C des mélanges à base de modifiant au choc, des cinétiques de dégradation supérieures pour les mélanges à base de BSTR150, par rapport au PLA vierge ont été observées.

L'effet des catalyseurs d'oxydation est mis en évidence au niveau des diminutions des masses molaires ainsi que par l'évolution de l'élongation à la rupture au cours du vieillissement. Bien que la cinétique de dégradation soit plus haute pour les mélanges à base de BSTR150, les mélanges à base de PLA sont plus sensibles à l'incorporation de catalyseur d'oxydation. Ces résultats montrent que le BSTR150 est sensible à la fois au vieillissement thermique et aux catalyseurs d'oxydation.

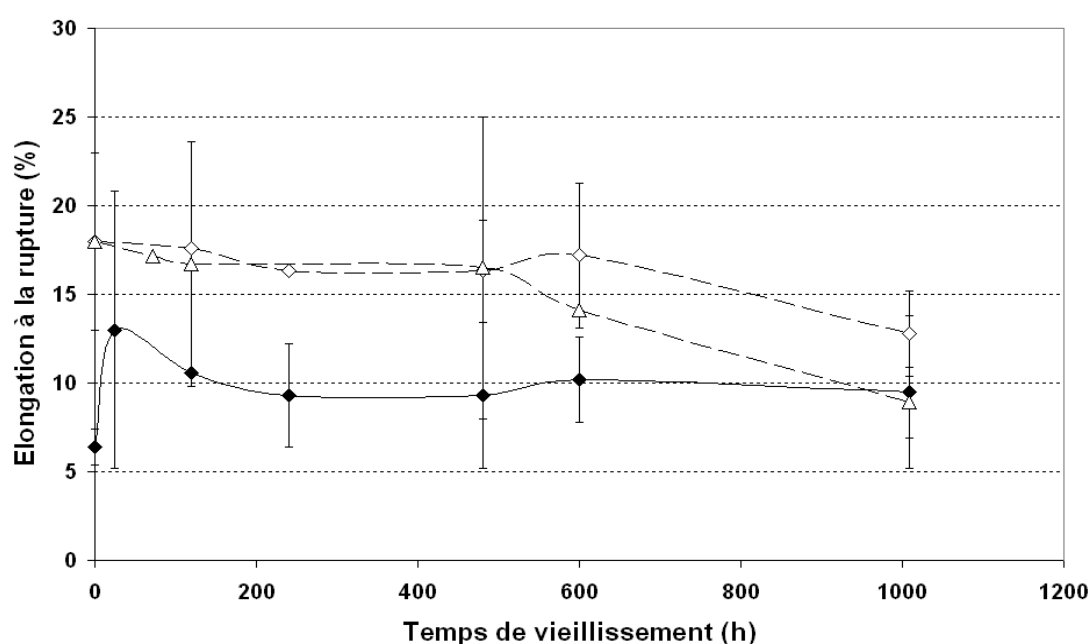
#### *III.2.2.2. Vieillissement thermique des mélanges PLA contenant des agents de polycondensation*

##### III.2.2.2.1. Evolution des propriétés mécaniques

L'évolution de l'élongation à la rupture (Figure V.7) montre que les mélanges contenant du PMAH ont une élongation à la rupture initiale plus importante que celle du PLA pur. Ces résultats complètent ceux obtenus dans le chapitre 3 (paragraphe 3.1.1). L'élongation à la rupture passe de 7 % pour le PLA pur, à 18 % pour les mélanges PMAH-3. Les échantillons à base de PMAH, étudiés dans le chapitre 3, n'ont pas présenté d'augmentation de leurs élongations à la rupture. Cette observation peut-être reliée au fait que l'élongation de films est souvent plus sensible que celle de pièces massives telles que des haltères de traction

de 4 mm d'épaisseur (de type ISO-A). Une autre hypothèse est de considérer que l'étape supplémentaire de calandrage des films permette une meilleure réaction entre les groupements anhydride maléique du PMAH et les groupements hydroxyle terminaux du PLA, ce qui semble être confirmé par les mesures de CES (Figure V.9).

L'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement présente des écarts types importants (Figure V.7). Cela peut être relié à la présence de petits défauts à la surface des films issus de l'étape de préparation des éprouvettes, à l'aide d'un emporte pièce. Lors du vieillissement, aucune variation significative n'est observée, en présence de catalyseurs d'oxydation.

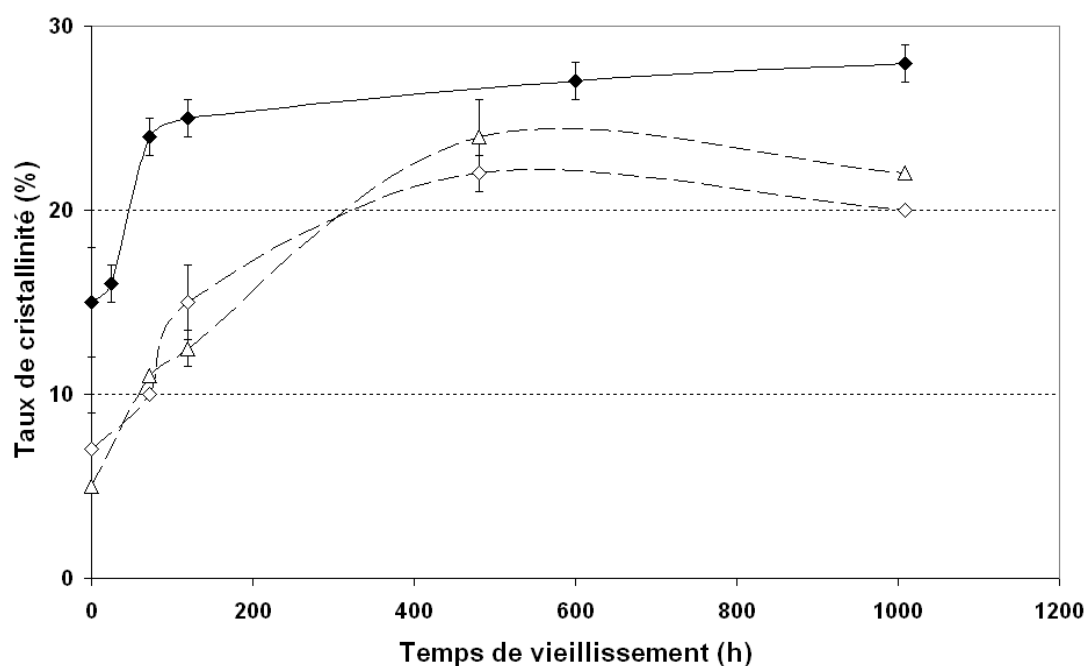


**Figure V.7 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement thermique, (♦) PLA; (◇) PMAH-3 ; (Δ) PMAH-3-MM-1**

#### III.2.2.2.2. Evolution des taux de cristallinité

L'évolution du taux de cristallinité est décrite dans la Figure V.8. Le faible taux de cristallinité initial des mélanges contenant du PMAH peut être relié à la réticulation du PLA par le PMAH. Cependant, cette hypothèse va à l'encontre de ce qui est observé dans le chapitre 3 (paragraphe 3.1.1) avec les barres de traction. Cette différence peut être liée au fait que l'étape de calandrage utilisée pour la préparation des films peut permettre une meilleure réaction entre les groupements anhydride maléique du PMAH et les fonctions hydroxyle terminales du PLA que durant l'étape de d'injection des barres haltères.

L'évolution en fonction du vieillissement du taux de cristallinité des mélanges montre une sensible augmentation pour les trois échantillons. Cette augmentation est plus importante dans le cas des mélanges contenant du PMAH que pour le PLA pur. Aucun effet de la présence de catalyseur d'oxydation n'est observé. Tout comme pour le PLA où un palier est atteint vers 200 h de vieillissement, les mélanges à base de PMAH varient assez peu à partir de 500 h de vieillissement. Pour les plus longs temps de vieillissement, le taux de cristallinité des mélanges à base de PMAH est de 21 % et reste globalement inférieur à celui du PLA pur (29%).



**Figure V.8 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement thermique, (♦) PLA; (◇) PMAH-3 ; (Δ) PMAH-3-MM-1**

#### III.2.2.2.3. Evolution des masses molaires moyennes

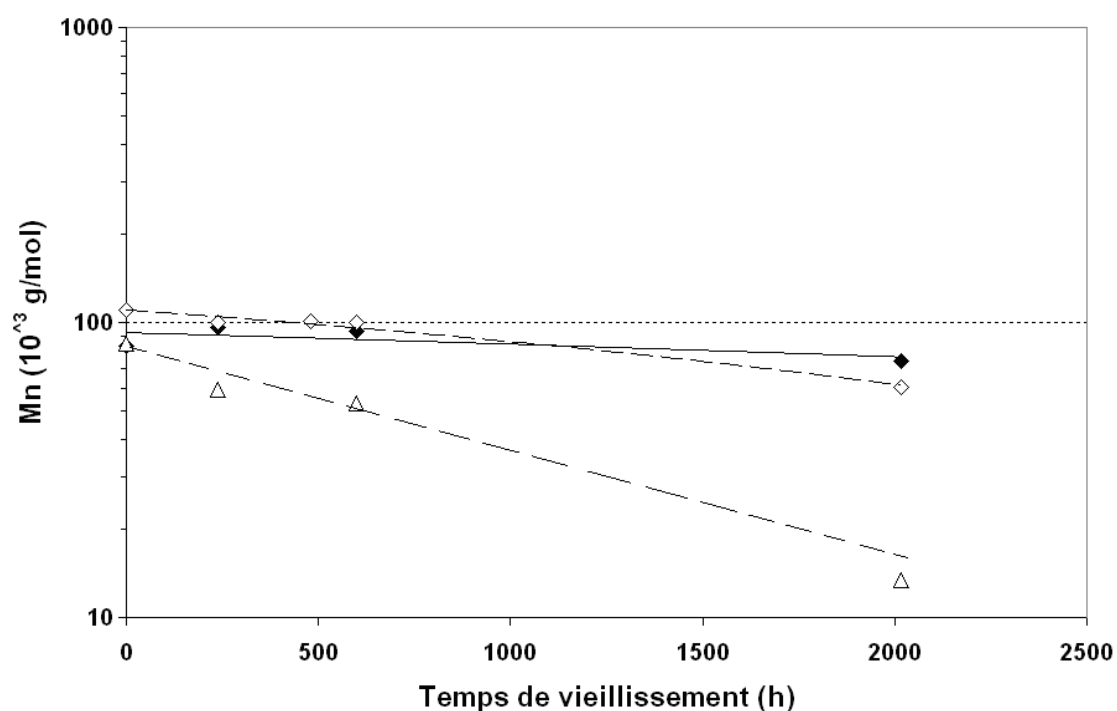
Il n'a pas été possible de séparer le PLA du PMAH, à l'aide de techniques de fractionnement. Ainsi, un seul pic d'élution est observé en CES. Quoi qu'il en soit, les masses molaires moyennes en nombre des mélanges PMAH-3 et PMAH-3-MM-1 sont données dans la Figure V.9 à titre indicatif. Le mélange PMAH-3 a une masse molaire moyenne en nombre initiale de 115 000 Da, plus élevée que celle du PLA pur (83 000 Da) et que celle du mélange PMAH-3-MM-1 (105 030 Da). Il semble que ces différences puissent être justifiées par l'effet de l'agent de polycondensation d'une part, et par celui d'une dégradation de la matrice lors de la mise en œuvre, en présence de MM, d'autre part.

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre est donnée dans la Figure V.9 et celui des constantes de vitesse de dégradation, selon un modèle cinétique du premier ordre, dans le Tableau V.4. La comparaison des masses molaires initiales suggère un allongement des chaînes de PLA par le PMAH. De plus, les indices de polymolécularité évoluent très peu, dans la mesure où les dégradations mises en jeu lors du vieillissement thermique restent assez faibles.

L'évolution des constantes de vitesse montre que les mélanges à base de PMAH sont plus sensibles au vieillissement thermique que le PLA ( $k = 0,083.10^{-6}$  contre  $0,00194.10^{-6} \text{ s}^{-1}$  pour le PLA). Cependant, l'effet du catalyseur d'oxydation est tout aussi significatif sur les mélanges à base de PMAH que sur le PLA pur (soit une augmentation de 200 % contre 230 % pour le PLA).

#### III.2.2.2.4. Conclusion

Les résultats des vieillissements thermiques à 65 °C semblent indiquer des cinétiques de dégradation supérieures pour les mélanges à base de PMAH, suggérant que ce dernier est plus sensible au vieillissement thermique que le PLA. L'évolution des taux de cristallinité en fonction du vieillissement montre que les mélanges contenant du PMAH cristallisent durant le vieillissement de façon assez comparable au PLA pur. Pourtant, le taux de cristallinité initiale des mélanges est inférieur à celui du PLA. L'effet des catalyseurs d'oxydation est mis en évidence au niveau des diminutions des masses molaires ainsi que par l'évolution de l'élongation à la rupture au cours du vieillissement. L'augmentation de la cinétique de dégradation est identique à celle des mélanges PLA/MM.



**Figure V.9 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de vieillissement thermique (♦) PLA; (◇) PMAH-3; (Δ) PMAH-3-MM-1**

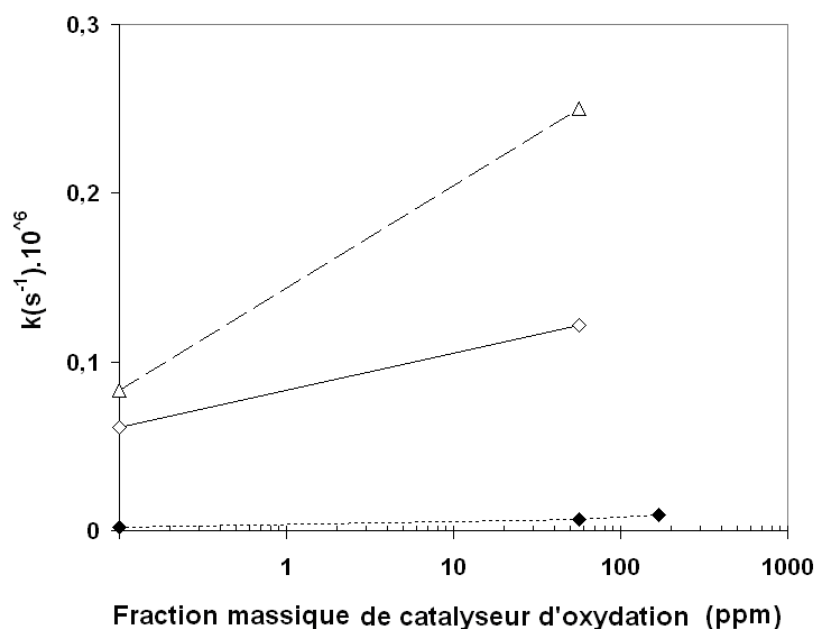
**Tableau V.4 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un vieillissement thermique pour PLLA, PMAH-3 ; PMAH-3-MM-1**

Matériaux	Constante ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )	Coefficient de corrélation
PLA	0,00194	0,87
PMAH-3	0,083	0,97
PMAH-3-MM-1	0,250	0,99

*III.2.2.3. Conclusion sur le vieillissement thermique du PLA et des mélanges à base de PLA contenant des catalyseurs d'oxydation*

Les vitesses de dégradation thermiques sont comparées dans la Figure V.10 . Cette figure représente les constantes de vitesse, déterminées à partir des variations des masses molaires moyennes en nombre, en fonction du taux d'incorporation de MM dans le PLA et les mélanges BSTR150-5 et PMAH-3. Pour tous ces matériaux, les dégradations suivent un modèle cinétique d'ordre 1, avec des coefficients de corrélation élevés. Les constantes de vitesse initiales suggèrent que la présence de modifiant au choc ou d'agent de polycondensation, augmente significativement la cinétique de dégradation. Cela est assez contradictoire dans la mesure où la sensibilité du PLA à la dégradation thermique est supposée plus grande que celle du BSTR150 et du PMAH (*Wojnarowski, 2000*). En revanche, l'additivation de MM augmente la constante de vitesse de tous les mélanges de façon assez comparable. Pour un taux de 1 % en masse de MM, les constantes de vitesse sont augmentées de 230, 100 et 200 % pour le PLA, le mélange BSTR150-5 et le mélange PMAH-3 respectivement. Deux conclusions sont à retenir :

- D'une part les taux de dégradation des mélanges PLA/MM sont supérieurs à ceux du PLA vierge, ce qui peut présenter un intérêt au niveau de la dégradabilité de ces matériaux.
- D'autre part, la possibilité de dégrader des matériaux thermiquement permet d'envisager de développer des pièces massives, dont la fragmentation est contrôlable.



**Figure V.10 : Constantes de vitesse d'oxydation thermique en fonction du taux de catalyseur d'oxydation (♦) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) PMAH-3**



### III.3. Photo-vieillissement accéléré à sec

Les photo-vieillissements accélérés en conditions sèches, réalisés dans une chambre SEPAP, permettent de compléter les résultats obtenus en étuve, afin de se rapprocher de conditions de vieillissement en extérieur. Dans ces conditions, deux contraintes sont combinées : la température et le photo-vieillissement.

#### III.3.1. Photo-Vieillissement à sec du PLA vierge et de mélanges PLA/mélange maître à base de catalyseur d'oxydation

##### *III.3.1.1. Evolution des propriétés mécaniques*

Les élongations à la rupture du PLA pur et des mélanges diminuent en fonction du temps d'exposition aux rayons UV (Figure V.11). Au-delà de 500 h de vieillissement, cette diminution de l'élongation à la rupture devient importante. Cette observation est reliée aux effets combinés de l'augmentation du taux de cristallinité et de la baisse de masse molaire rapportée dans la Figure V.12 et la Figure V.13, respectivement. Par ailleurs, la vitesse de diminution de l'élongation à la rupture semble assez similaire pour les deux mélanges à base de MM.

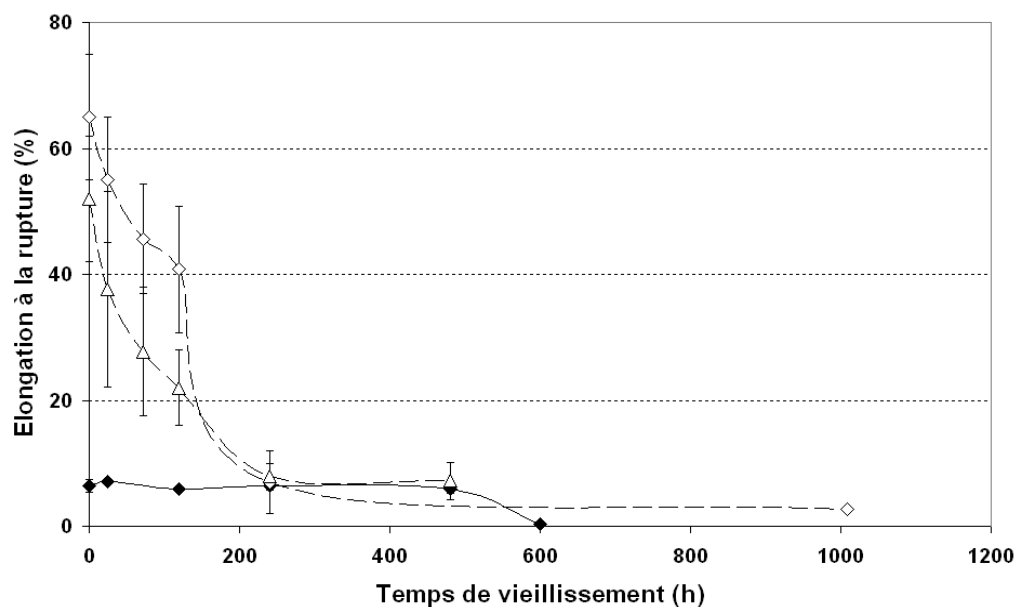
##### *III.3.1.2. Evolution des taux de cristallinité*

Les différents matériaux ont des taux de cristallinité très proches tout au long du vieillissement (Figure V.12), avec toutefois une augmentation de celui-ci en fonction du taux de MM (+7 % à 480 h de vieillissement). De plus, ces taux de cristallinités augmentent de façon monotone en fonction du temps de vieillissement. Cependant, dans le cas du mélange MM-3, le taux de cristallinité évolue plus rapidement entre 120 h et 240 h. Dès 120 h de vieillissement, pour atteindre une valeur seuil de 30 %. Cette observation peut être expliquée par la cristallisation des oligomères issus de la dégradation (chimi-cristallisation).

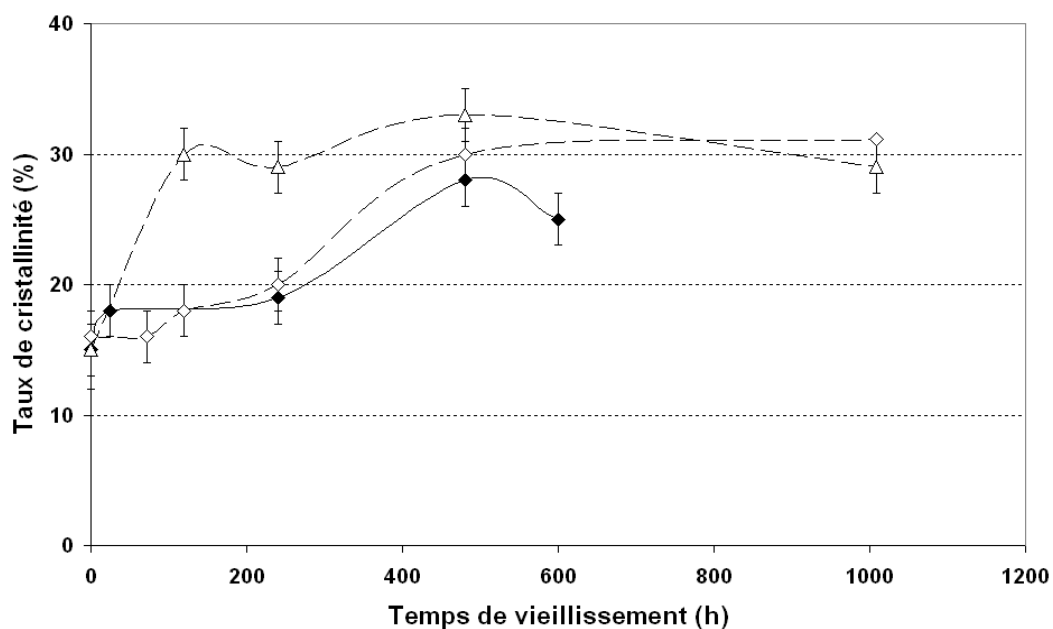
##### *III.3.1.3. Evolution des masses molaires moyennes*

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre (exprimées en équivalents PS) des trois matériaux étudiés en fonction du vieillissement, permet d'identifier une cinétique du premier ordre (Figure V.13) (Verdu, 2005). La constante de vitesse mesurée pour le PLA pur est de  $0,26 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (avec un coefficient de corrélation de 0,92). La comparaison des cinétiques d'oxydation obtenues en fonction du taux d'additif (Tableau V.5) suggère que la vitesse de

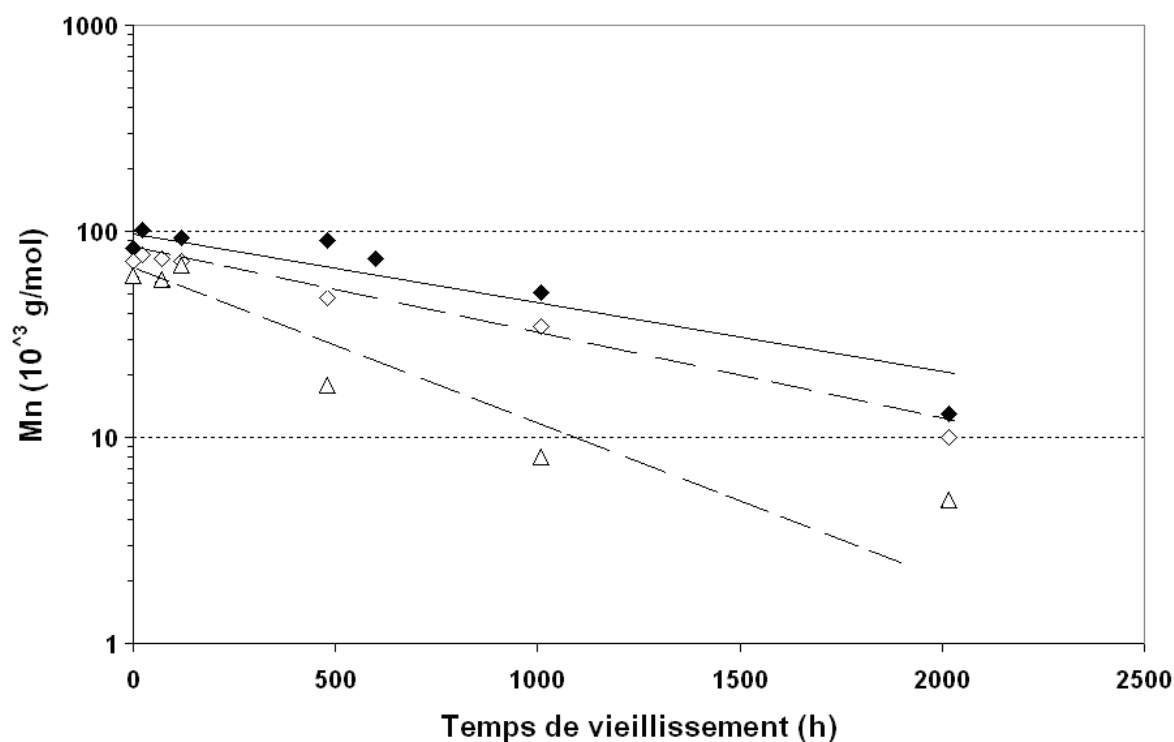
dégradation augmente avec le taux de MM. En revanche, le faible coefficient de corrélation mesuré pour le mélange MM-3 peut être attribué à l'homogénéité de répartition du catalyseur d'oxydation dans le mélange (*Scott, 2000*).



**Figure V.11 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de photo-  
vieillessement à sec, (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3**



**Figure V.12 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de photo-  
vieillessement à sec, (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3**



**Figure V.13 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de photo-vieillissement à sec (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3**

**Tableau V.5 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un photo-vieillissement pour le PLA, le MM-1 et le MM-3**

Matériaux	k (10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> )	Coefficient de corrélacion
PLA	0,268	0,92
MM-1	0,274	0,99
MM-3	0,581	0,87

En outre, la cinétique, d'ordre dégénéré, d'augmentation du nombre de coupure de chaînes, en fonction du photo-vieillissement, est caractérisée par une constante de  $2,38 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$  selon un coefficient de corrélation de seulement 0,75. Cette valeur est à rapprocher des résultats du chapitre 4, sur l'hydrolyse en conditions hygrothermique ( $k = 5,85 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ) et permet de mieux quantifier le potentiel du photo-vieillissement devant celui de l'hydrolyse, à de telles températures.

#### *III.3.1.4. Comparaison des résultats à ceux obtenus en vieillissement thermique*

La baisse de l'élongation à la rupture en fonction du vieillissement est bien plus marquée dans le cas des photo-vieillissements à sec que dans celui des vieillissements thermiques, ce qui peut être relié à la plus forte baisse de masse molaire. Les taux de cristallinité augmentent pour les deux types de vieillissements, ce qui peut être relié au recuit du PLA au-dessus de sa température de transition vitreuse.

#### *III.3.1.5. Comparaison des résultats à ceux de la littérature*

##### *III.3.1.5.1. Expression des constantes de vitesses de photo-vieillissement des mélanges PLA/MM pour comparaison avec la littérature*

Afin de mieux comparer les résultats obtenus sur le PLA, à ceux de la littérature, il est nécessaire de calculer les cinétiques de dégradation par rapport à l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids, en équivalents polystyrène. Ces cinétiques en fonction du temps, mais aussi en fonction de l'irradiance sont résumées dans le Tableau V.6 et V.7. Le calcul d'une cinétique de dégradation en fonction de l'énergie UV reçue nécessite de connaître l'irradiation théorique nominale (ou irradiance) au niveau des échantillons, en  $\text{W/m}^2$ . Cette irradiance correspond à l'énergie UV reçue en une seconde ( $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$ ). La constante de vitesse de dégradation par rapport à l'énergie UV,  $K$  en  $\text{m}^2/\text{J}$ , se calcule donc par rapport à la constante de vitesse de dégradation  $k$  en fonction du temps (en  $\text{s}^{-1}$ ), en utilisant la valeur de l'irradiance  $X$  (en  $\text{W/m}^2$  ou  $\text{J/m}^2/\text{s}$ ) :

$$K = \frac{k}{X} \quad \text{Eq.1}$$

L'irradiation théorique nominale au niveau des échantillons vieillis dans les conditions de vieillissement sèches et humides est de  $90\text{-}110 \text{ W/m}^2$  (entre  $300$  et  $400 \text{ nm}$ ). En considérant une valeur de  $100 \text{ W/m}^2$ , l'erreur commise est du même ordre de grandeur que les erreurs non maîtrisables (emplacement de l'échantillon sur le panier, âge des lampes, erreur sur la mesure de l'irradiance).

La comparaison des cinétiques de dégradation du PLA en photo-vieillissement à sec, avec celles mesurées dans la littérature reste complexe. En effet, les conditions expérimentales de vieillissement rapportées par la littérature sont rarement identiques à celles de cette étude (*Tsuji, 2005 ; Janorkar, 2007 ; Sakai, 2001 ; Ho, 1999-a*). Différentes sources

lumineuses ont été rapportées dans la littérature du vieillissement du PLA (Yasuda, 2010). On retient les tests réalisés à l'aide d'une lampe au mercure à moyenne pression ( $\lambda = 250-400$  nm,  $\lambda_{\text{maximum}} = 365$  nm) (Ikada, 1997), d'une lampe au Xénon (Ikada, 1999), d'une lampe UV à longue longueur d'ondes ( $\lambda_{\text{maximum}} = 365$  nm) (Ho, 1999-b), d'une lampe Xenon / Mercure ( $\lambda_{\text{maximum}} = 356$  nm) (Sakai, 2001) et d'une lampe au mercure de moyenne pression (Ikada, 1992). D'autres références rapportent également des vieillissements dans des conditions plus exotiques à l'aide d'une lampe à lumière noire ( $\lambda = 300-400$  nm) (Osawa, 2001), ainsi que d'une lampe pulsée (laser eximer) Xenon / Fluor ( $\lambda_{\text{maximum}} = 351$  nm) (Sakai, 2002) ou d'une lampe à arc de carbone ( $\lambda = 300-800$  nm) (Tsuji, 2006-b). Enfin, la stérilisation UV-C, (lampes de 15 W,  $\lambda_c = 253,7$  nm,  $P = 0.05 - 0.44$  mW·cm<sup>2</sup>) a également été étudiée (Yasuda, 2010, Belbachir, 2010). De nombreux résultats, obtenus en conditions de vieillissement UV à sec sur des PLA vierges ainsi que sur des PLA additivés de photo-sensibilisants ont été rapportés.

**Tableau V.6 : Vitesses d'oxydation, selon un modèle cinétique d'ordre 1, par rapport aux masses molaires moyennes en nombre et en poids en équivalents PS (eq. PS) pour le PLA et les mélanges MM-1 et MM-3 en fonction des temps de vieillissement thermique et de photo-vieillissement.**

$k(M_n) (s^{-1}) \cdot 10^6$	PLLA	MM-1	MM-3
ÉTUVE	0,0019	0,0065	0,0095
UV-sec	0,268	0,274	0,581
$k(M_w) (s^{-1}) \cdot 10^6$			
ÉTUVE	0,0014	0,0072	0,0091
UV-sec	0,233	0,262	0,494

**Tableau V.7 : Bilan des constantes de vitesse de dégradation en photo-vieillessement sec, en fonction de l'énergie UV reçue, par rapport aux masses molaires en nombre et en poids en équivalents PS (eq. PS).**

UV-sec	PLLA	MM-1	MM-3
$K(M_n) (m^2/J) \cdot 10^8$	0,268	0,274	0,581
$K(M_w) (m^2/J) \cdot 10^8$	0,233	0,262	0,494

#### III.3.1.5.2. Photo-vieillessements du PLA vierge rapportés par la littérature

Tsuji et al. (*Tsuji, 2005*) utilisent une lampe UV à arc de carbone, avec une puissance globale de  $255 \text{ W/m}^2$ . De plus, les films ont une épaisseur de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ , la température est maintenue à  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  et l'humidité relative à  $65 \text{ }\%$ . Les résultats (Tableau V.8) montrent que les valeurs des cinétiques mesurées, en fonction des masses molaires moyennes en nombre, sont, selon le taux de cristallinité des échantillons, assez proches de celles mesurées ici, sur le PLA, et ce malgré la possible influence des différences d'humidité relative. Les différences de cinétiques observées avec la référence de Tsuji, peuvent également être justifiées par le type de lampe utilisé dans cette référence. En effet, les lampes à arc de carbone présentent de véritables différences avec le spectre de la lumière naturelle, même lorsque des filtres sont utilisés et sont donc susceptibles de conduire à des mécanismes réactionnels différents.

**Tableau V.8 : Cinétiques d'oxydation d'un PLA cristallin ( $X_c=35\%$ ) et d'un amorphe ( $X_c=1\%$ ) sous rayonnement UV, calculées à partir de (*Tsuji, 2005*) par rapport aux masses molaires en nombre (Eq. PS) et en fonction du temps et de l'énergie UV absorbée.**

	PLA cristallin	PLA amorphe
$k(M_n) (s^{-1}) \cdot 10^6$	0,43	1,03
$K(M_n) (m^2/J) \cdot 10^8$	0,17	0,4

Copinet et al. rapportent le vieillissement de films de PLA sous une lampe UV-B de faible irradiance ( $P = 0,7 \text{ W/m}^2$  à  $340 \text{ nm}$ , soit une irradiance globale de l'ordre de  $70$  à  $80 \text{ W/m}^2$ ) (*Copinet, 2004*). De plus, les films ont une épaisseur de  $180$  à  $200 \text{ }\mu\text{m}$ , la température est maintenue à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  et l'humidité relative varie de  $30$  à  $100 \text{ }\%$ , selon les essais. Les résultats

montrent que les dégradations sont principalement reliées à l'effet de la température et de l'humidité relative et non au photo-vieillissement. Les cinétiques extrapolées à partir des résultats rapportés par Copinet et al. sont résumées dans le Tableau V.9 (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,95). Les valeurs sont très proches des cinétiques observées en photo-vieillissement à sec de cette étude, en particulier pour les humidités relatives les plus élevées.

**Tableau V.9 : Cinétiques d'oxydation d'un PLA cristallin sous rayonnement UV-B, à 60 °C, calculées à partir de (Copinet, 2004) par rapport aux masses molaires en poids (Eq. PS) et en fonction du temps et de l'énergie UV absorbée.**

	HR=30%	HR=30% irradié UV	HR=100%	HR=100% irradié UV
$k(M_w) (s^{-1}) \cdot 10^6$	0,027	0,031	0,17	0,33
$K(M_w) (J/m^2) \cdot 10^8$	0,045	0,052	0,28	0,55

Ho et al. étudient le vieillissement de films de PLA commerciaux (Cargill-Dow et Chronopol) de 155 000 et 140 000 Da (Ho, 1999-a). Cependant, l'épaisseur des films n'est pas donnée et le type de lampe n'est pas précisé. Les résultats extrapolés, à partir de cette publication, montrent des cinétiques de l'ordre de  $0,1 \text{ à } 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,96) et sont résumés dans le Tableau V.10. Ces résultats sont proches de ceux mesurés sur le PLA. Cependant, les cinétiques en fonction de l'énergie UV reçue rapportées par Ho et al. sont différentes de celles mesurées dans notre étude. Ce résultat semble être dû au domaine spectral de la lampe UV utilisées par Ho et al. (forte proportion d'UV-C qui sont plus énergétiques que les UV-A et les UV-B et absents des lampes à mercure).

**Tableau V.10 : Cinétiques de dégradation de plusieurs PLA sous rayonnement UV (T = 55 °C, HR = 10 %, P = 10 W/m<sup>2</sup>), calculées à partir des résultats de Ho et al. (Ho, 1999-  
a) par rapport aux masses molaires en poids (Eq. PS) et en fonction du temps et de  
l'énergie UV absorbée.**

	PLA (Cargill Dow, 155 000 Da)	PLA (Cargill Dow, 140 000 Da)
$k(M_w) (s^{-1}) \cdot 10^6$	0,1	0,15
$K(M_w) (J/m^2) \cdot 10^8$	0,01	0,015

Janorkar et al. étudient des films de 125 µm, à base de PLA commercial de chez Cargill Dow de 100 000 Da (potentiellement stabilisés) (Janorkar, 2007). La chambre de vieillissement est équipée de lampes au mercure dont les longueurs d'onde vont de 232 à 500 nm. L'irradiance reçue par les échantillons est de 250 W/m<sup>2</sup>. Un filtre en pyrex est utilisé. Ces vieillissements sont donc très comparables à ceux réalisés dans notre étude, cependant la température de vieillissement n'est pas indiquée. Dans ces conditions de vieillissement, la cinétique mesurée (extrapolée à partir des valeurs rapportées dans la référence, avec un coefficient de corrélation de seulement 0,87) est  $k(M_n) = 9,9 \cdot 10^{-6} s^{-1}$  soit  $K(M_n) = 4 \cdot 10^{-8} m^2/J$ , c'est-à-dire largement plus rapide que dans nos conditions. Cela peut être expliqué à la fois par la valeur de l'irradiance qui est bien plus importante, ainsi que par la possibilité de l'utilisation d'une température plus élevée.

Belbachir et al. étudient des films de 200 µm, à base d'un PLA NatureWorks (4,3 % de D-lactide) (Belbachir, 2010). Les lampes UV au mercure utilisées ont un spectre de longueurs d'onde allant de 295 à 400 nm. La constante cinétique extrapolée à partir des résultats de cette référence (coefficient de corrélation de seulement 0,88) est  $k(M_w) = 537 \cdot 10^{-8} m^2/J$ , ce qui est supérieur aux cinétiques rapportées ici  $k(M_w) = 0,233 \cdot 10^{-8} m^2/J$ . Cependant, cette valeur se trouve largement en deçà de l'ensemble des travaux à ce jour menées sur la dégradation sous UV des polyesters. Un suivi en fonction du temps aurait pu permettre de mieux comparer ces résultats aux nôtres (Grossmann, 1994).

Yasuda et al. (Yasuda, 2010) ont rapporté l'étude des films de PLA (taux de L de 98,5 %) de 120 µm, irradiés par des lampes UV-C ( $\lambda = 253,7$  nm) à une température de 35 °C et



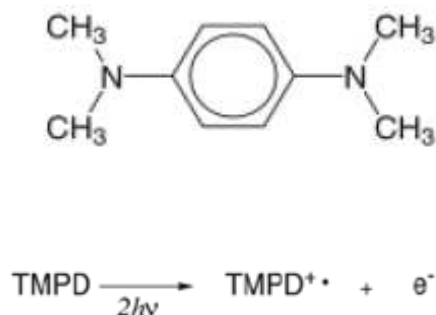
une humidité relative de 35 %. Une perte de masse, ainsi qu'une baisse de masse molaire rapide sont observées. La présence d'une perte de masse implique de réaliser les cinétiques sur les premiers temps de vieillissements et en fonction des masses molaires moyennes en poids. Yasuda et al. ont déterminé que le meilleur modèle cinétique est un modèle d'ordre 2 (modèle non-autocatalysé). Cependant, en guise de comparaison, les résultats des cinétiques d'ordre 1 sont donnés et résumés dans le Tableau V.11 pour différentes intensités d'irradiation. Les cinétiques extrapolées à partir des résultats de Yasuda et al. sont 100 fois plus lentes que celles mesurées dans notre étude en fonction des masses molaires moyennes, ce qui peut être relié à l'effet de la température principalement. Cependant, les cinétiques en fonction de la puissance UV reçue sont supérieures à celles calculées pour nos vieillissements, ce qui est à relier au fait que le domaine UV-C soit très énergétique.

**Tableau V.11 : Cinétiques d'oxydation du PLA sous rayonnement UV-C (35 °c et 35 % d'humidité relative), en fonction du taux d'irradiation (Yasuda, 2010) en fonction du temps, et de l'énergie UV reçue, par rapport aux masses molaires en nombre (eq. PS).**

$X_{(UV-C)}$ (W.m <sup>-2</sup> )	$k(M_n)$ (s <sup>-1</sup> ) .10 <sup>^9</sup>	$k(M_w)$ (s <sup>-1</sup> ) .10 <sup>^9</sup>	$K(M_n)$ (J/m <sup>2</sup> ) .10 <sup>^8</sup>	$K(M_w)$ (J/m <sup>2</sup> ) .10 <sup>^8</sup>
0,5	1,5	3,9	3	7,8
1	2	4,5	2	4,5
4,5	4	7,5	0,9	1,7

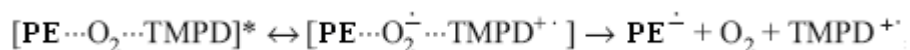
#### III.3.1.5.3. Photo-vieillissements du PLA mélangé à des photo-sensibilisants rapportés par la littérature

Les résultats de vieillissements sous UV de films de PLA contenant des catalyseurs d'oxydation ou des photo-sensibilisants, sont peu nombreux. En fait, à notre connaissance, aucune référence ne rapporte le vieillissement de films de PLA additivés de complexes de métaux de transition. Cependant, plusieurs références étudient l'effet d'un photo-sensibilisant, le TMPD (N,N,N',N''-tétraméthyl-p-phénylènediamine) (Tsuji, 2005 ; Sakai, 2001). Le TMPD est un agent chromophorique donneur d'électrons et ionisable. La structure chimique ainsi que le mécanisme réactif sous UV sont rappelés en Figure V.14 (Wimalasena, 1991).



**Figure V.14 : Structure chimique et principe de la réaction sous UV du TMPD**  
(Wimalasena, 1991)

Il faut remarquer que, comme pour les complexes de métaux oxydants, plusieurs études ont montré le rôle de l'oxygène dans l'ionisation du TMPD (Klimov, 2005). Le mécanisme donné en Figure V.15 résume le rôle de l'oxygène, lors de l'absorption de photons par le complexe activé formé par un polyester, noté PE, et le TMPD :



**Figure V.15 : Principe de l'interaction entre un polyester (PE), l'oxygène et le TMPD**  
(Klimov, 2005).

Tsuji et al. (Tsuji, 2005 ; Tsuji, 2006 -a) utilisent une lampe UV à arc de carbone, avec une puissance de 255 W/m<sup>2</sup>, une température de 45 °C, et une humidité relative de 65 %. Les films étudiés, dés-additivés de leurs stabilisants, ont une épaisseur de 100 µm. Plusieurs mélanges à base de PLA sont étudiés avec différents taux d'incorporation de TMPD : 0,01; 0,1; 0,3 et 1 % en masse. Le Tableau V.12 donne les résultats extrapolés à partir des publications de Tsuji (Tsuji, 2005; Tsuji, 2006-c; Tsuji, 2006-b). Les cinétiques de dégradation rapportées par Tsuji et al. sont très supérieures à celles mesurées en conditions sèches dans notre étude. Cependant, ni les taux d'incorporation de TMPD et de MM, ni les conditions de vieillissement (humidité relative et température) ne sont comparables.

**Tableau V.12 : Cinétiques d'oxydation du PLA amorphe ( $X_c = 1\%$ ) sous rayonnement UV, en fonction du taux de TMPD, calculées à partir de (Tsuiji, 2005) en fonction du temps, et de l'énergie UV reçue, par rapport aux masses molaires en nombre (eq. PS).**

Fraction massique de TMPD (%)	0,01	0,1	0,3	1
$k(M_n) (s^{-1}) \cdot 10^6$	2,2	2,7	4,5	7,9
$K(M_n) (m^2/J) \cdot 10^8$	0,86	1,1	1,8	3,1

### III.3.1.6. Conclusion

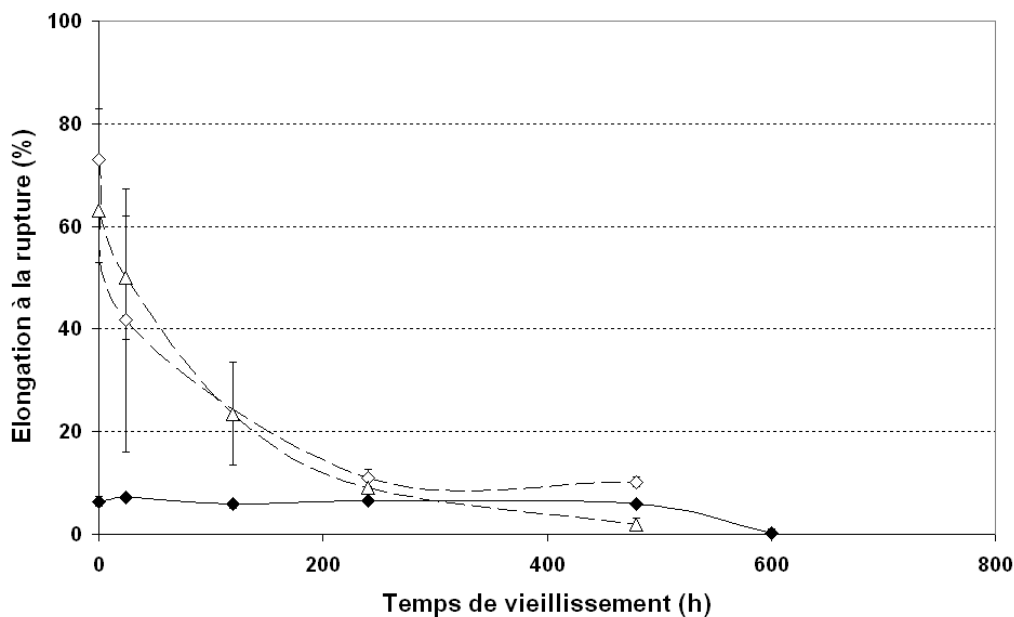
La dégradation du PLA, sous rayonnement UV est catalysée par l'incorporation de catalyseurs d'oxydation. Le photo-vieillissement du PLA et sa fragmentation en fin de vie peuvent donc être contrôlés à l'aide de catalyseurs d'oxydation. L'élongation à la rupture diminue en fonction du vieillissement, alors que la cristallinité n'est augmentée significativement qu'à partir de 3 % en masse de mélange maître. L'effet du mélange maître sur le PLA est significatif à partir de 3 % en masse de mélange maître à base de catalyseur d'oxydation.

### III.3.2. Photo-vieillissement à sec de mélanges à base de PLA incorporant des modifiants au choc et des agents de polycondensation

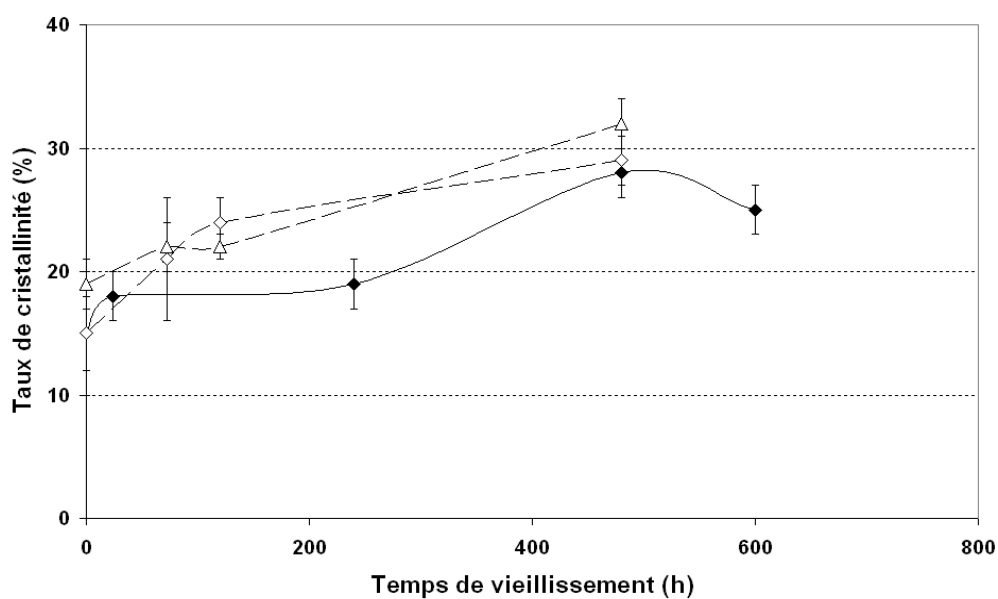
#### III.3.2.1. Photo-Vieillissement à sec du PLA contenant des modifiants au choc

##### III.3.2.1.1. Evolution des propriétés mécaniques

L'élongation à la rupture du mélange BSTR150-5 chute brutalement dès les premiers temps de photo-vieillissement à sec (Figure V.16). Ce comportement peut-être justifié par l'évolution du taux de cristallinité du PLA qui augmente et par celle de sa masse molaire qui diminue rapidement en fonction du vieillissement. Par ailleurs, la présence du catalyseur d'oxydation n'a aucun effet sur le comportement au vieillissement de ce mélange.



**Figure V.16 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de photo-vieillessement à sec, (♦) PLA; (◇) BSTR150-5 ; (Δ) BSTR150-5-MM-1**



**Figure V.17 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de photo-vieillessement à sec, (♦) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) BSTR150-5-MM-1**

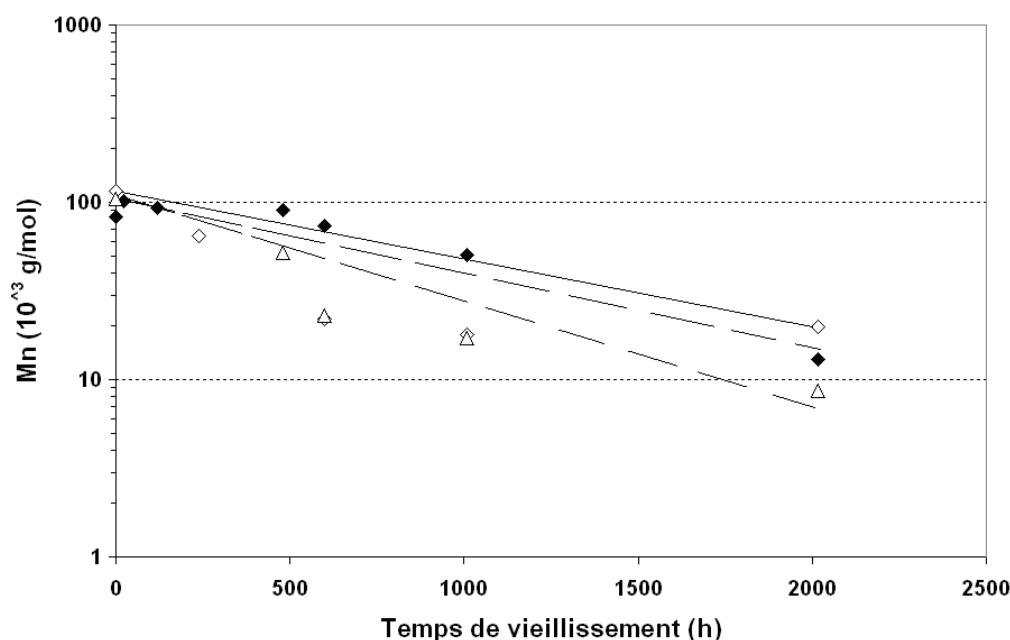
#### III.3.2.1.2. Evolution du taux de cristallinité

Les mélanges contenant du BSTR150 ont une cristallinité initiale légèrement plus élevée que celle du PLA pur (Figure V.17), ce qui a été rapporté au chapitre 3 (paragraphe 2.2.3). Le taux de cristallinité initial des échantillons montre que la présence de BSTR150 et de catalyseurs d'oxydation n'influence pas significativement la cristallinité.

Lors du vieillissement, le taux de cristallinité des mélanges contenant du MM, augmente légèrement plus rapidement que celui du mélange pur et du PLA vierge. Cette observation peut provenir de la plastification de la matrice par d'éventuels produits de dégradation issus du vieillissement de ces matériaux. Ceci semble être appuyé par les mesures des masses molaires moyennes en nombre (Figure 18).

### III.3.2.1.3. Evolution des masses molaires moyennes

La Figure V.18 et le Tableau V.13 montrent que l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre des mélanges suit une cinétique d'ordre 1, même si dans le cas du mélange pur, le coefficient de corrélation est faible. La cinétique mesurée pour le mélange vierge est du même ordre de grandeur que celle du PLA pur. La présence de MM induit une augmentation de la cinétique d'oxydation du mélange BSTR150-5. La constante de vitesse de dégradation passe, en effet, de  $0,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  à  $0,33 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  soit une augmentation de 40%. Cette augmentation est bien plus significative que pour le PLA pur (4 % d'augmentation dans ce cas). Ceci suggère que le BSTR150 est plus sensible aux catalyseurs d'oxydation que le PLA. Cela est assez contradictoire dans la mesure où la sensibilité du PLA au photo-vieillissement est supposée plus grande que celle du BSTR150 (*Wojnarowski, 2000*). Ce résultat peut cependant être attribué à une plus grande miscibilité du mélange maître à base de catalyseur d'oxydation avec le BSTR150 qu'avec le PLA.



**Figure V.18 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de photo-vieillissement à sec (♦) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) BSTR150-5-MM-1**

**Tableau V.13 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un photo-vieillissement à sec pour PLLA, BSTR150-5 et BSTR150-5-MM-1**

<b>Matériaux</b>	<b>Constante (10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coefficient de corrélation</b>
PLA	0,26	0,92
BSTR150-5	0,23	0,59
BSTR150-5-MM-1	0,33	0,86

#### III.3.2.1.4. Comparaison du vieillissement thermique au photo-vieillissement à sec de mélanges PLA/modifiant au choc

Les résultats obtenus lors des vieillissements thermiques des mélanges PLA/BSTR150 et BSTR150-5-MM-1 sont assez comparables à ceux obtenus en photo-vieillissement. La baisse de l'élongation à la rupture ainsi que l'augmentation du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement sont très comparables et suggèrent que la température contrôle le recuit du PLA et que la cristallinité contrôle l'élongation à la rupture.

Les constantes de dégradation calculées suivent toutes des cinétiques d'ordre 1 et sont plus élevées dans le cas des photo-vieillissements à sec, montrant que l'effet des UV est supérieur à celui de la température (65 °C). L'effet des catalyseurs d'oxydation sur le mélange BSTR150-5, bien qu'effectif, n'est pas comparable en fonction du type de vieillissement. Alors qu'une augmentation de la constante de dégradation de 100 % est observée en vieillissement thermique, une augmentation de seulement 40 % est observée pour les photo-vieillissements à sec. Cette tendance peut être attribuée au fait que le BSTR150 puisse être sensible aux photo-vieillissements et que les cinétiques mesurées sous UV en l'absence de MM soient déjà élevées et en masque partiellement l'effet.

#### III.3.2.1.5. Conclusion sur le photo-vieillissement à sec de mélanges PLA/modifiant au choc

La dégradation sous UV d'un mélange à base de PLA contenant un modifiant à l'impact, peut être catalysée par l'incorporation de catalyseurs d'oxydation. Les mélanges contenant le modifiant à l'impact sont légèrement plus sensibles au photo-vieillissement à sec que le PLA pur. Ceci peut être relié à une probable plus grande miscibilité du mélange maître

et du BSTR150. Des observations microscopiques seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

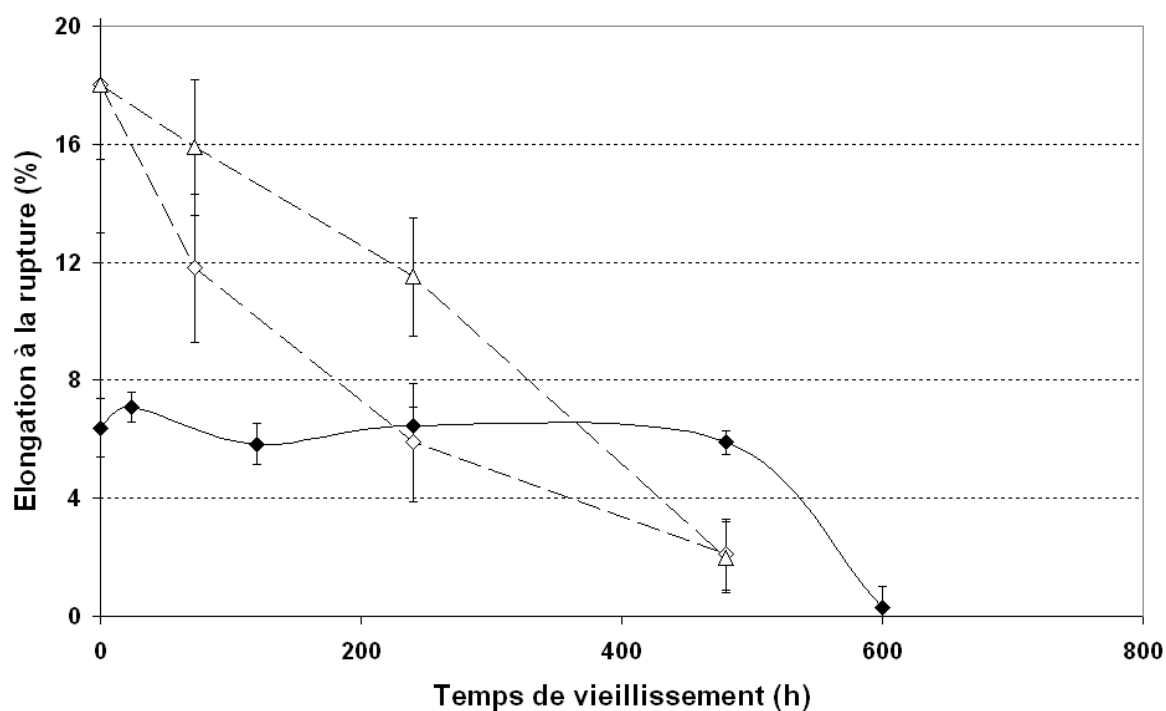
### *III.3.2.2. Photo-Vieillissement à sec du PLA additivé d'un agent de polycondensation*

#### III.3.2.2.1. Evolution des propriétés mécaniques

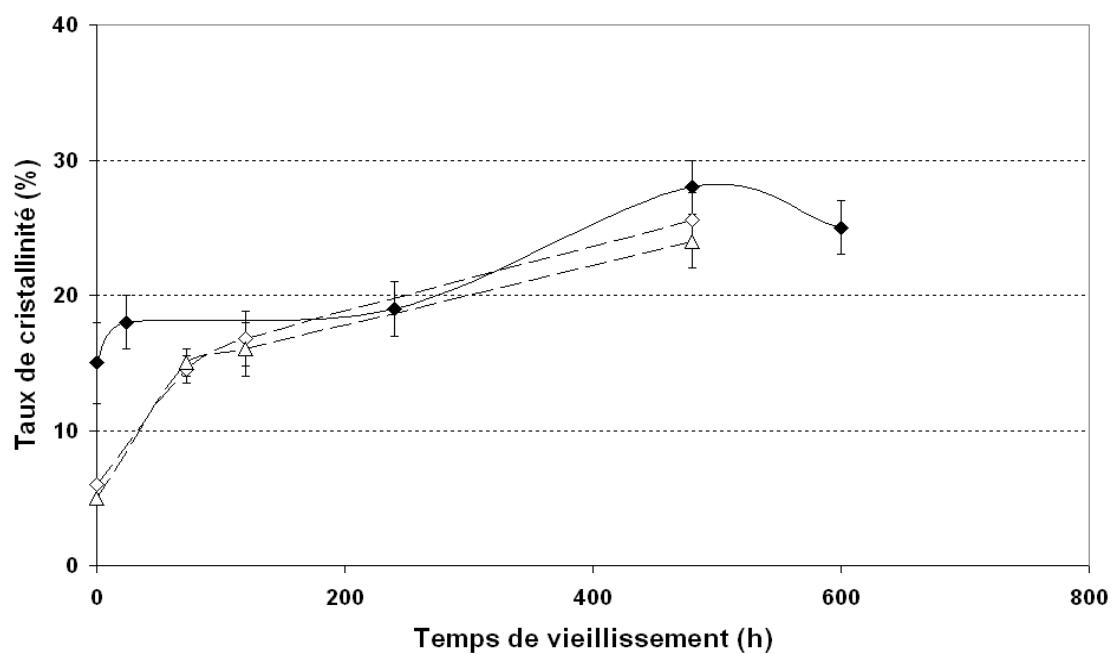
Au cours du vieillissement, les élongations à la rupture des mélanges PMAH-3 et PMAH-3-MM-1 diminuent de façon monotone, contrairement au PLA vierge qui présente une rupture de pente vers 500 h de vieillissement (Figure V.19). La chute de l'élongation à la rupture est liée à la coupure des chaînes lors du vieillissement. La présence de catalyseurs d'oxydation ne semble pas accélérer ce phénomène.

#### III.3.2.2.2. Evolution du taux de cristallinité

L'évolution des taux de cristallinité des échantillons en fonction des temps de vieillissement sont décrites dans la Figure V.20. Le taux de cristallinité initial du PLA est plus élevé que celui des mélanges contenant du PMAH et cette différence de cristallinité est moins importante après vieillissement. Les taux de cristallinité augmentent en fonction du temps de vieillissement ce qui peut justifier partiellement la baisse de l'élongation à la rupture des films. De plus, la baisse de masse molaire rapportée dans la Figure V.21, suggère qu'un phénomène de chimi-cristallisation des produits de dégradation, puisse se produire durant le vieillissement.



**Figure V.19 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de photovieillissement à sec, (♦) PLA; (◇) PMAH-3; (Δ) PMAH-3-MM-1**



**Figure V.20 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de photovieillissement à sec, (♦) PLA; (◇) PMAH-3; (Δ) PMAH-3-MM-1**



#### III.3.2.2.3. Evolution des masses molaires moyennes

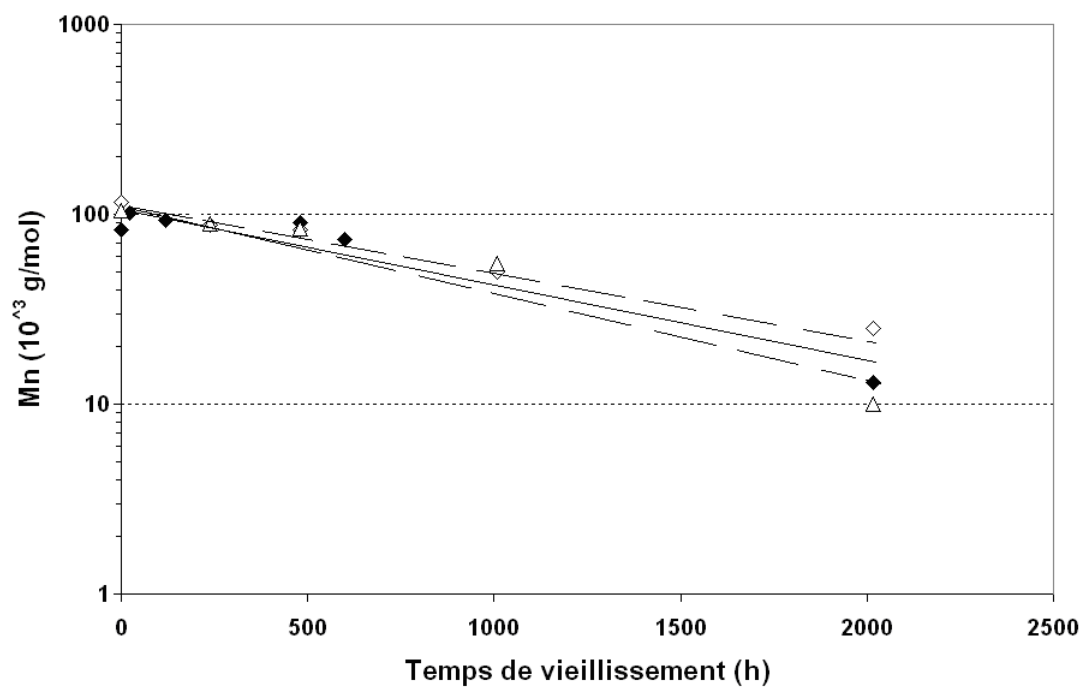
L'évolution des masses molaires moyennes des mélanges est donnée dans la Figure V.21 et le Tableau V.14. Les résultats montrent que les cinétiques d'ordre 1 en fonction du temps de vieillissement ont des coefficients de corrélation élevés (plus de 0,95). De plus, le mélange PMAH-3 a une cinétique d'oxydation du même ordre de grandeur que celle du PLA pur. En présence de catalyseur d'oxydation, la constante d'oxydation des mélanges contenant du PMAH passe de  $0,21.10^{-6} \text{ s}^{-1}$  à  $0,33.10^{-6} \text{ s}^{-1}$  soit une augmentation de 60 %, contre une augmentation de seulement 4 % pour le PLA, ce qui suggère que le PMAH soit plus sensible aux catalyseurs d'oxydation que le PLA. Ce résultat peut trouver son origine dans une probable plus grande miscibilité du mélange maître à base de catalyseurs d'oxydation avec le PMAH.

#### III.3.2.2.4. Comparaison du vieillissement thermique au photo-vieillissement à sec de mélanges PLA/agent de polycondensation

La comparaison des résultats à ceux obtenus lors des vieillissements thermiques des mélanges PMAH-3 et PMAH-3-MM-1 montre que la baisse d'élongation à la rupture est plus significative pour les photo-vieillissements à sec, ce qui peut être relié à de plus forts taux de coupure sous UV, ainsi qu'à de plus forts taux de cristallinité.

Les constantes de dégradation calculées suivent toutes des cinétiques d'ordre 1 et sont plus élevées dans le cas des photo-vieillissements, montrant que l'effet des UV est supérieur à celui de la température. L'effet des catalyseurs d'oxydation sur le mélange PMAH-3 n'est pas comparable en fonction du type de vieillissement. Une augmentation de la constante de dégradation de 200 % est observée en vieillissement thermique contre une augmentation de seulement 57 % pour les photo-vieillissements à sec. Cette tendance est également observée dans le cas des mélanges PLA/MM.

La comparaison des variations des constantes de dégradation en photo-vieillissement du PLA et du mélange PMAH-3 en fonction du taux d'incorporation de MM suggère pourtant que le PMAH est plus sensible que le PLA à la présence de catalyseurs oxydants (3,8 % d'augmentation pour le PLA contre 57 % dans le cas du mélange PMAH-3).



**Figure V.21 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de photo-vieillessement à sec (♦) PLA; (◇) PMAH-3; (Δ) PMAH-3-MM-1**

**Tableau V.14 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un photo-vieillissement à sec pour PLLA, PMAH-3 et PMAH-3-MM-1**

Matériaux	Constante (10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> )	Coefficient de corrélacion
PLA	0,26	0,92
PMAH-3	0,21	0,99
PMAH-3-MM-1	0,33	0,94

#### III.3.2.2.5. Conclusions sur le photo-vieillissement de mélanges PLA/agent de polycondensation

D'après le suivi des masses molaires en nombre, la dégradation sous UV à sec du mélange à base de PLA contenant un agent de polycondensation, peut être catalysée par l'incorporation de catalyseurs d'oxydation.

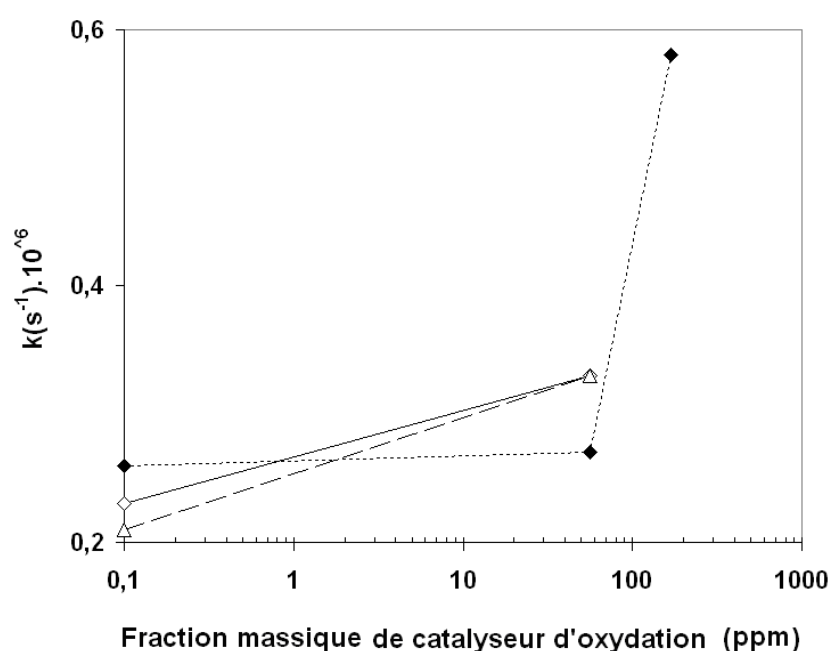
Les mélanges contenant du PMAH sont tout aussi sensibles au photo-vieillissement à sec que le PLA pur. L'évolution de l'élongation à la rupture des films montre l'effet de l'augmentation du taux de cristallinité au cours du vieillissement ainsi que des coupures de chaînes.

#### *III.3.2.3. Conclusion sur le photo-vieillissement à sec de mélanges PLA/modifiant au choc et PLA/agent de polycondensation, contenant des catalyseurs d'oxydation*

Les vitesses de dégradation sous UV, en conditions sèches, sont comparées dans la Figure V.22 qui représente les constantes de vitesse, déterminées à partir des variations des masses molaires moyennes en nombre, en fonction du taux d'incorporation de MM, dans le PLA, le BSTR150-5 et le PMAH-3.

Dans la majorité des cas, des coefficients de corrélation élevés sont obtenus pour la modélisation de la dégradation du PLA selon un modèle cinétique d'ordre 1 (à l'exception d'un mélange à base de BSTR150 qui a un coefficient de corrélation de 0,59). Cependant, dans le cas des mélanges incorporant du BSTR150 et du PMAH, le PLA n'a pu être séparé des autres constituants par SEC, et les pics d'élution correspondent à des pics d'élution

globaux. Le calcul des constantes de vitesse de dégradation pour ces matériaux n'est donc pas rigoureux. Quoi qu'il en soit, on observe que les cinétiques de photo-dégradation des mélanges à base de BSTR150 et de PMAH sont très proches de celle du PLA, pour un même taux de catalyseur d'oxydation (1%). Pour le PLA, la constante de vitesse augmente significativement à partir de 3 % en masse de MM. En revanche dans le cas des mélanges à base de modifiant à l'impact et d'agent de polycondensation, l'effet du MM est significatif dès une incorporation de 1 % en masse de MM ce qui a été attribué à une probable bonne miscibilité du MM avec le BSTR150 et le PMAH. En conclusion, quels que soient les mélanges à base de PLA, l'effet du MM sur l'augmentation de la sensibilité au photo-vieillissement est démontrée.



**Figure V.22 : Variation de la constante de vitesse d'oxydation en fonction du taux de catalyseur d'oxydation en photo-vieillissement à sec ( $\blacklozenge$ ) PLA; ( $\lozenge$ ) BSTR150-5; ( $\triangle$ ) PMAH-3**

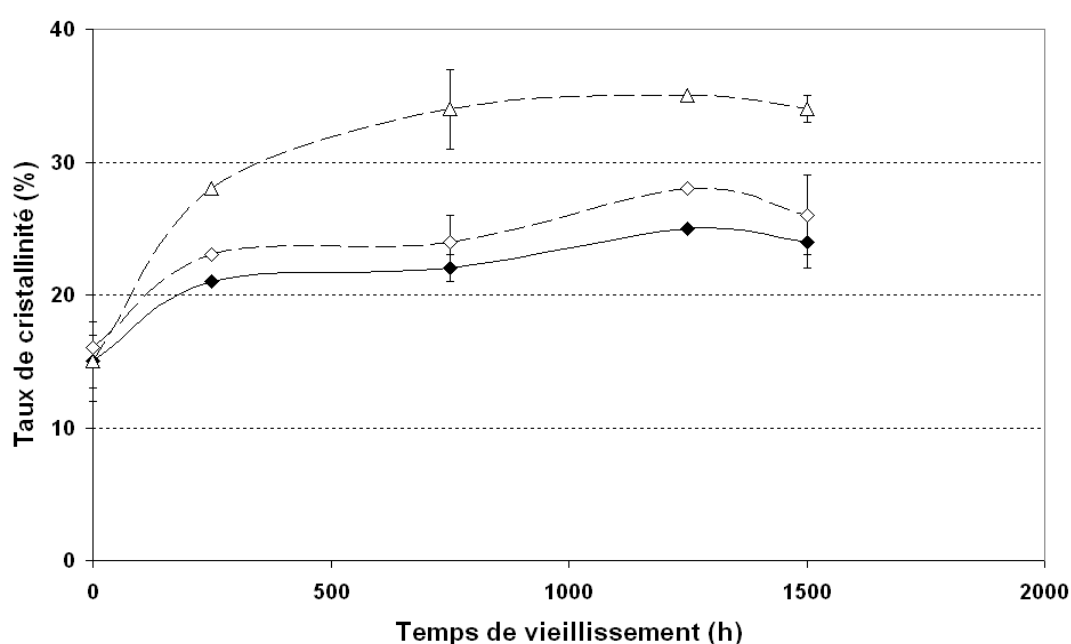
### III.4. Photo-vieillissement humide

Les photo-vieillissements accélérés en conditions humides, permettent de compléter ceux obtenus en conditions sèches ainsi que les vieillissements thermiques. De plus, ce vieillissement accéléré est représentatif d'un vieillissement climatique dans la mesure où trois types de contraintes sont appliqués (vieillissement thermique, photo-vieillissement et effet de l'eau).

### III.4.1. Photo-vieillissement humide du PLA et du PLA contenant un mélange maître à base de catalyseurs d'oxydation

#### III.4.1.1. Evolution du taux de cristallinité

L'évolution des taux de cristallinité est décrite en Figure V.23. Les résultats montrent que les taux de cristallinité du PLA, du mélange MM-1 et du mélange MM-3, augmentent en fonction du temps de vieillissement, et qu'elles atteignent un plateau vers 750 h de vieillissement. De nouveau, cette tendance suggère un effet de chimi-cristallisation de la matrice par des produits oligomériques de dégradation.



**Figure V.23 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de photo-vieillissement humide, (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3**

#### III.4.1.2. Evolution des masses molaires moyennes en nombre

L'évolution des masses molaires moyennes en nombre est donnée dans la Figure V.24 et dans le Tableau V.15. Les constantes de vitesse calculées à partir d'un modèle du premier ordre présentent des coefficients de corrélation élevés. La constante de dégradation du mélange MM-1 est identique à celle du PLA vierge, alors que celle du mélange MM-3 suggère un effet dégradant du MM. Bien qu'aucun suivi de la perte de masse sèche n'ait été réalisé, on peut supposer que les quantités d'oligomères potentiellement élués hors des films en conditions humides, sont négligeables sur l'évolution de la valeur de la masse molaire

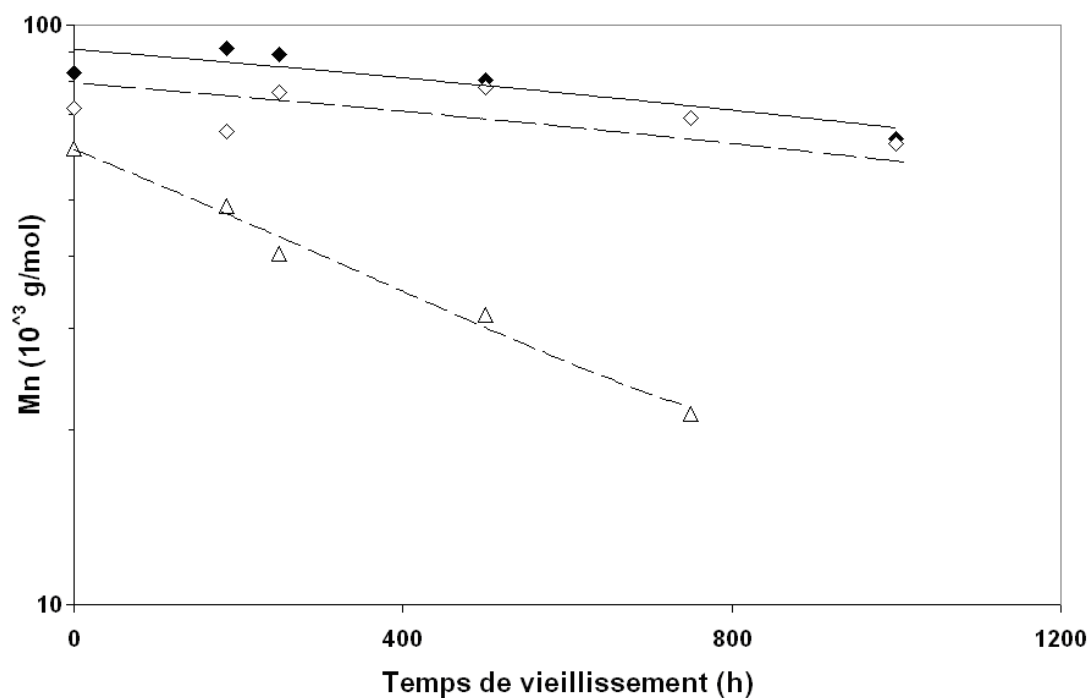
moyenne en nombre par rapport à celle de la masse molaire moyenne en masse, même pour de longs temps de vieillissement. En outre, la cinétique, d'ordre dégénéré, d'augmentation du nombre de coupure de chaînes, en fonction du vieillissement climatique est accessible et est caractérisée par une constante de  $1,06.10^{-10} \text{ s}^{-1}$  selon un coefficient de corrélation de seulement 0,85. Cette valeur est nettement plus faible que celle mesurée en conditions de vieillissement hygrothermique ( $k = 5,85.10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ).

#### *III.4.1.3. Evolution des degrés d'oxydation linéiques*

Les degrés d'oxydation linéiques ont été réalisés par IRTF en transmission directement sur les échantillons vieillis. L'observation de l'ensemble des spectres au cours du vieillissement a permis de mettre en évidence une seule nouvelle bande d'absorption à  $1843 \text{ cm}^{-1}$ . (Figure V.2(5)). Cette dernière peut-être reliée à l'apparition de nouveaux groupements carboxyles sur le PLA. La discussion de la nature chimique de ce groupement est donnée en conclusion, dans le cadre de la proposition d'un mécanisme de vieillissement (paragraphe 3.5.1).

L'indice d'oxydation linéique (noté IOL) est le rapport de la densité optique de la bande à  $1843 \text{ cm}^{-1}$  rapportée à l'épaisseur de l'échantillon (avec une ligne de base comprise en  $1568$  et  $2202 \text{ cm}^{-1}$ ) et rapportée aux quantités molaires de PLA dans le mélange. L'avantage de l'utilisation des indices d'oxydation linéiques est de pouvoir comparer des échantillons d'épaisseurs différentes.

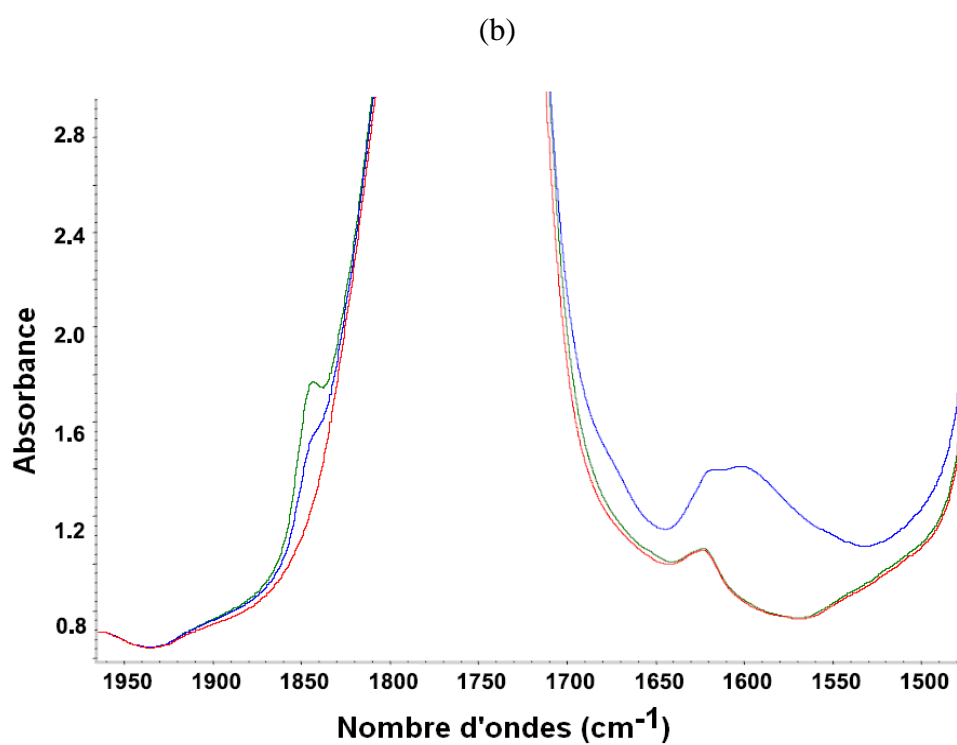
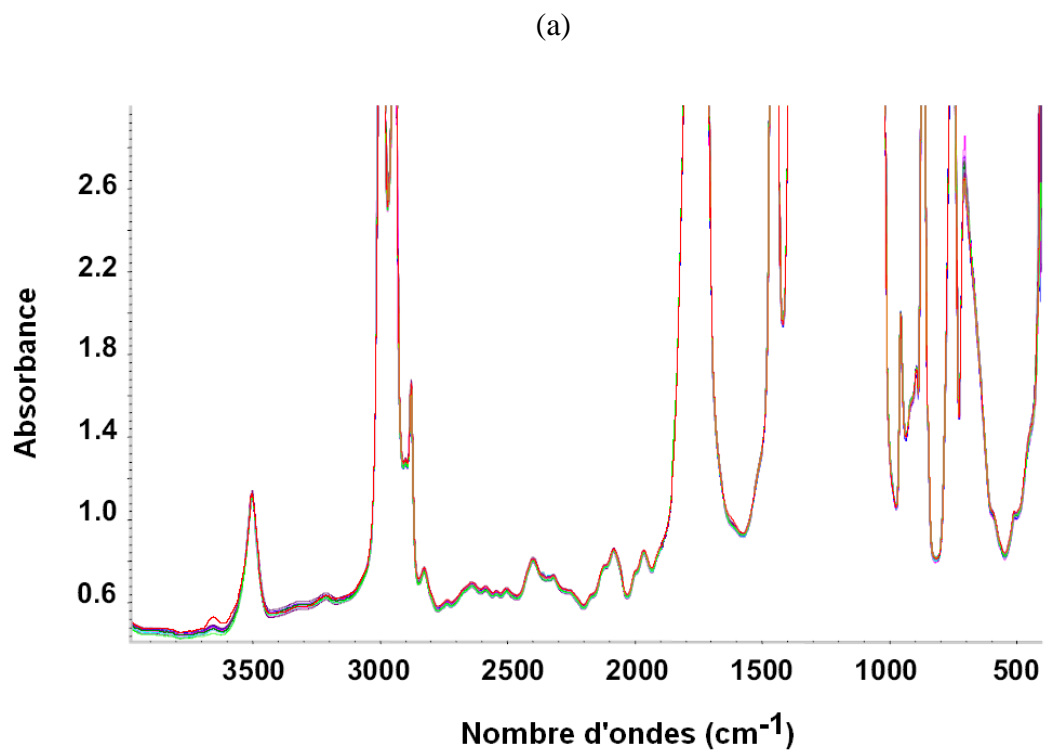
L'évolution de l'IOL est strictement identique pour le PLA et le mélange MM-1, alors que celui du mélange MM-3 augmente plus significativement en fonction du temps de vieillissement (Figure V.26). Ces résultats sont qualitativement en accord avec les résultats observés en CES. Cependant, il faut noter que l'augmentation de l'indice d'oxydation linéique n'est pas directement proportionnelle à celle des constantes cinétiques en fonction des masses molaires en nombre (600 % d'augmentation contre 300 % dans le cas des constantes de vitesse). L'évolution de l'IOL pour les différents mélanges n'est pas directement fonction de la masse molaire moyenne en nombre (Figure V.27).



**Figure V.24 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de photo-vieillessement humide (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3**

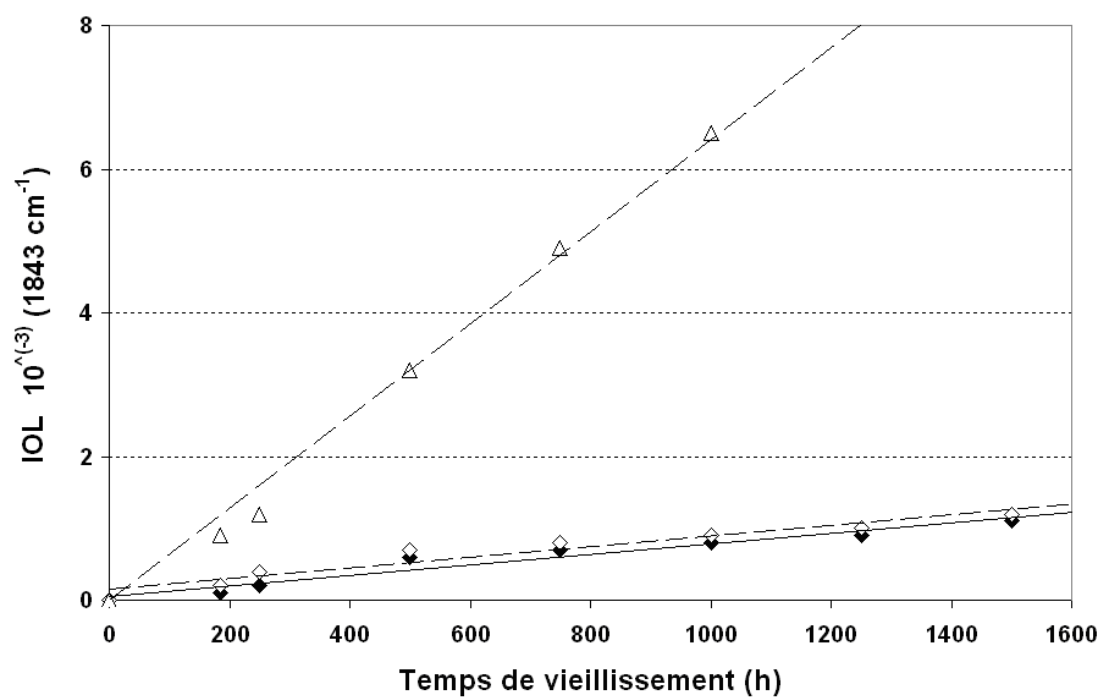
**Tableau V.15 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un vieillissement humide pour PLA, le MM-1 et le MM-3**

Matériaux	Constante ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )	Coefficient de corrélation
PLA	0,093	0,83
MM-1	0,094	0,88
MM-3	0,383	0,97

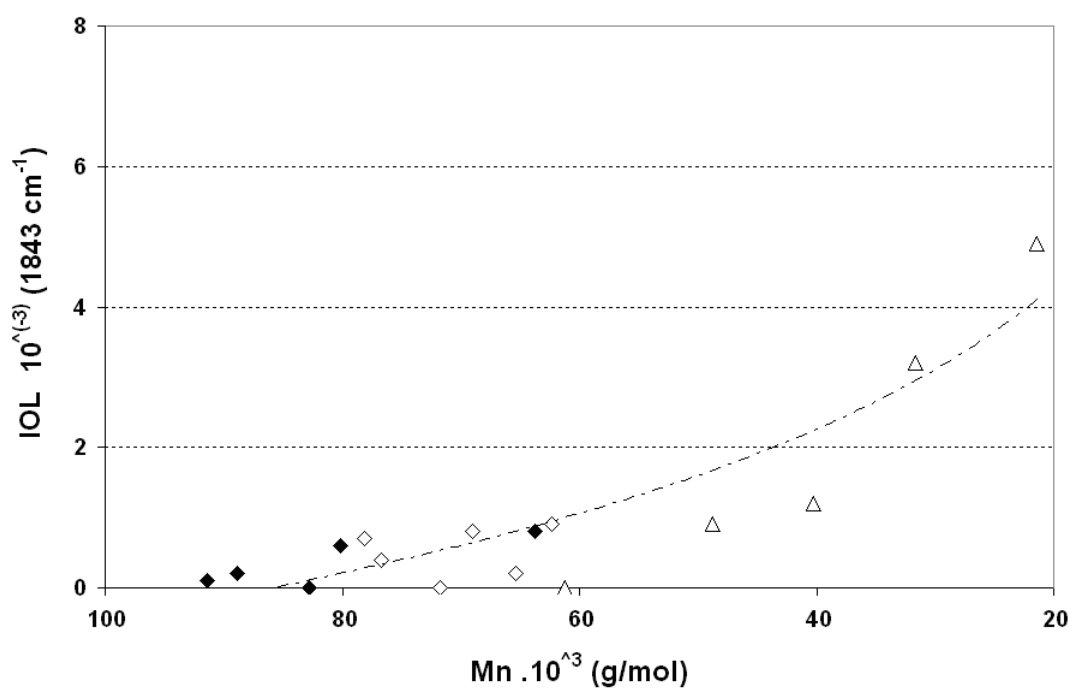


**Figure V.25 : (a) Vue d'ensemble du spectre d'absorption du PLA ; (b) Evolution de la bande d'absorption des groupements carbonyles pour différents temps de vieillissement.**





**Figure V.26 : Evolution de l'indice d'oxydation linéique au cours d'un photo-vieillessement humide, (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3**

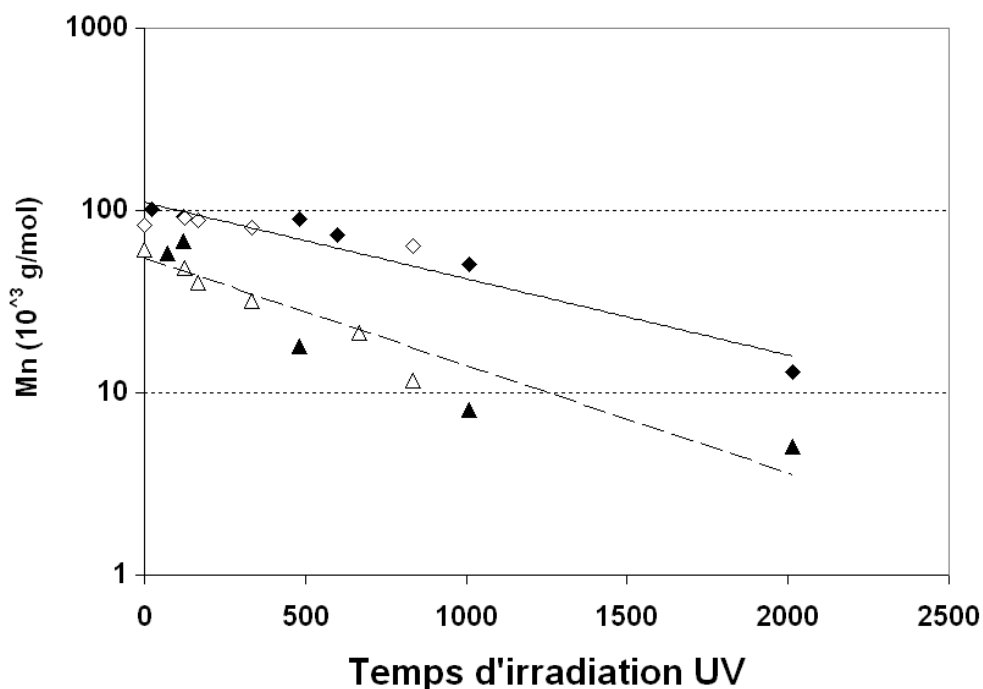


**Figure V.27 : Evolution de l'indice d'oxydation linéique en fonction de la masse molaire moyenne en nombre au cours d'un photo-vieillessement humide (eq. PS, THF, 25 °C) (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3**

#### III.4.1.4. Comparaison du vieillissement thermique et du photo-vieillissement à sec au photo-vieillissement humide pour les mélanges PLA/mélange maître à base de catalyseur d'oxydation

Les forts taux de cristallinités obtenus dans le cas du photo-vieillissement humide suggèrent une possible chimi-cristallisation. Bien que l'effet du taux de MM, sur la variation du taux de cristallinité, soit observé pour les trois types de vieillissements, ce dernier est moins prononcé dans le cas du photo-vieillissement en conditions humides.

De plus, les cinétiques de dégradation des masses molaires sont très légèrement plus faibles en conditions de photo-vieillissement humide qu'en conditions sèches, contrairement à ce qui était anticipé (Verdu, 2005). La comparaison des résultats, en se basant sur les temps réels d'irradiation, montre des cinétiques très proches, suggérant que l'hydrolyse est négligeable dans ces conditions de vieillissement humide (Figure V.28). Ainsi la différence de dégradation entre les conditions sèches et les conditions humides pourrait être la plus faible durée d'irradiation dans les conditions de vieillissement humide (à durées égales, les échantillons en conditions humides ne sont irradiés que 2/3 du temps).



**Figure V.28 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de photo-vieillissement (◆) PLA-condition sèche; (◇)PLA-condition humide; (Δ) MM-3-condition sèche; (▲)MM-3-condition humide**

D'autres explications pourraient justifier les différences de dégradation observées, comme des écarts de température de vieillissement. Bien que les températures de consigne des deux vieillissements sont proches (60°C en conditions humides contre 65°C en conditions sèches), les modes de mesure des températures dans les chambres de vieillissement sont très différentes ce qui est susceptible d'engendrer des erreurs significatives. En effet, alors que les sondes de températures sont situées à l'arrière des films pour les conditions de photo-vieillissement sèches, une sonde est directement fixée sur un film de PVDF de faible épaisseur pour les conditions de photo-vieillissement humide. Ainsi, il est possible d'imaginer que les températures à la surface des échantillons en conditions humides puissent être nettement plus basses qu'en conditions sèches, justifiant ainsi des différences de cinétiques mesurées.

Par ailleurs, en conditions de photo-vieillissement humide, l'effet du MM sur la constante de dégradation est observé à partir de 3 % en masse, comme pour les photo-vieillissements secs.

#### III.4.1.5. Comparaison des résultats à ceux de la littérature

Les travaux de Copinet (*Copinet, 2004*) montrent que le photo-vieillissement du PLA est catalysé par la température (45 et 60 °C) et par l'humidité relative (30 et 100 %) et que, de plus, une synergie entre ces deux paramètres existe. Cependant, les cinétiques de photo-dégradation pure, extrapolées à partir de cette étude, sont assez faibles (*Copinet, 2004*). Les lampes UV-B utilisées ont une irradiance plus faible ( $P = 0,7 \text{ W/m}^2$  à 340 nm, soit une irradiance globale de l'ordre de 70 à 80  $\text{W/m}^2$ ) que les conditions de vieillissement utilisées ici. Cette étude donne des cinétiques assez proches de celles observées pour nos photo-vieillissements à secs, mais 6,9 fois plus élevées que celles mesurées dans nos conditions humides, et ceux avec des coefficients de corrélation élevés (0,92) (Tableau V.16).

**Tableau V.16 : Cinétiques d'oxydation, calculées à partir de (*Copinet, 2004*), par rapport aux masses molaires moyennes en masse (Eq. PS)**

$k(M_w) (s^{-1}) \cdot 10^6$	<b>T = 45 °C HR = 30 %</b>	<b>T= 45 °C HR = 100 %</b>	<b>T=60°C, HR=30 %</b>	<b>T=60°C, HR=100 %</b>
sans traitement UV	0,029	0,082	0,027	0,17
avec traitement UV	0,033	0,112	0,031	0,33

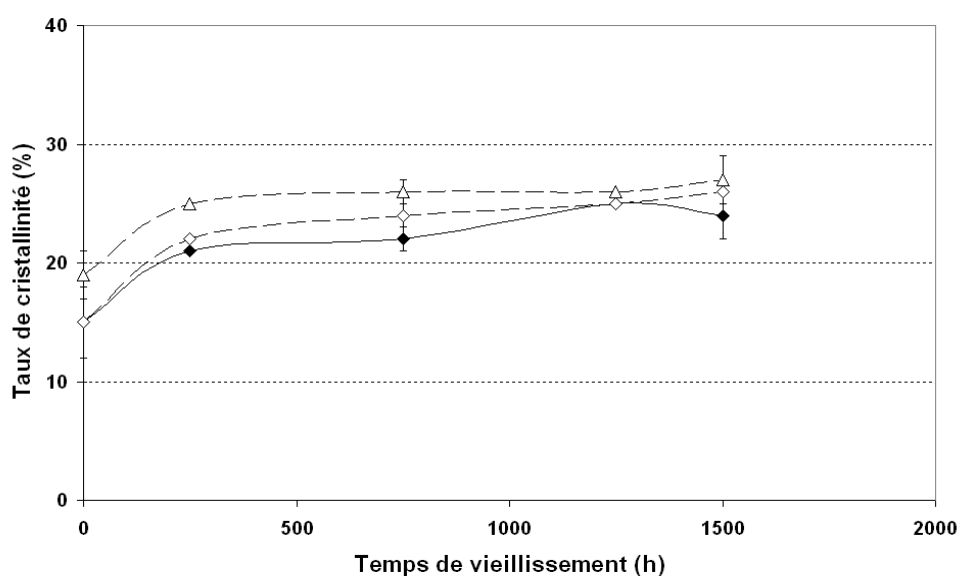
### III.4.1.6. Conclusion sur le photo-vieillissement humide du PLA et de mélanges PLA/mélange maître à base de catalyseur d'oxydation

Les élongations à la rupture des mélanges à base de PLA diminuent rapidement en fonction des durées de photo-vieillissement humide. Le taux de cristallinité augmente significativement en fonction du vieillissement, ce qui est attribué à un phénomène de chimicristallisation. La dégradation du PLA, en conditions de vieillissement humide, est catalysée par l'incorporation de catalyseurs d'oxydation, à partir de 3 % en masse d'incorporation de MM. De plus, l'évolution de l'indice d'oxydation linéique des échantillons est en bonne corrélation avec les mesures des masses molaires moyennes.

### III.4.2. Photo-vieillissement humide d'un mélange à base de PLA incorporant un modifiant au choc

#### III.4.2.1. Evolution du taux de cristallinité

Les mélanges à base de BSTR150 cristallisent au cours du vieillissement. Cependant au vu des écarts types, ces différences ne sont pas statistiquement significatives (Figure V.29). De plus, les plus hautes valeurs moyennes de cristallinité sont obtenues pour le mélange contenant le catalyseur d'oxydation. Cela peut être de nouveau expliqué en considérant un phénomène de chimicristallisation, ce qui est confirmé par les mesures en CES (Figure V.30).



**Figure V.29 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de photo-vieillissement humide, (♦) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) BSTR150-5-MM-1**

### *III.4.2.2. Evolution des masses molaires moyennes en nombre*

Sachant qu'il n'a pas été possible de séparer le PLA du BSTR150 par des techniques de fractionnement, les résultats de CES sont donnés à titre indicatif seulement. La Figure V.30 et le Tableau V.17 donnent l'évolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction du temps de vieillissement des mélanges BSTR150-5. Les cinétiques de dégradation mesurées suivent une dégradation d'ordre 1, et ce avec de très bons coefficients de corrélation.

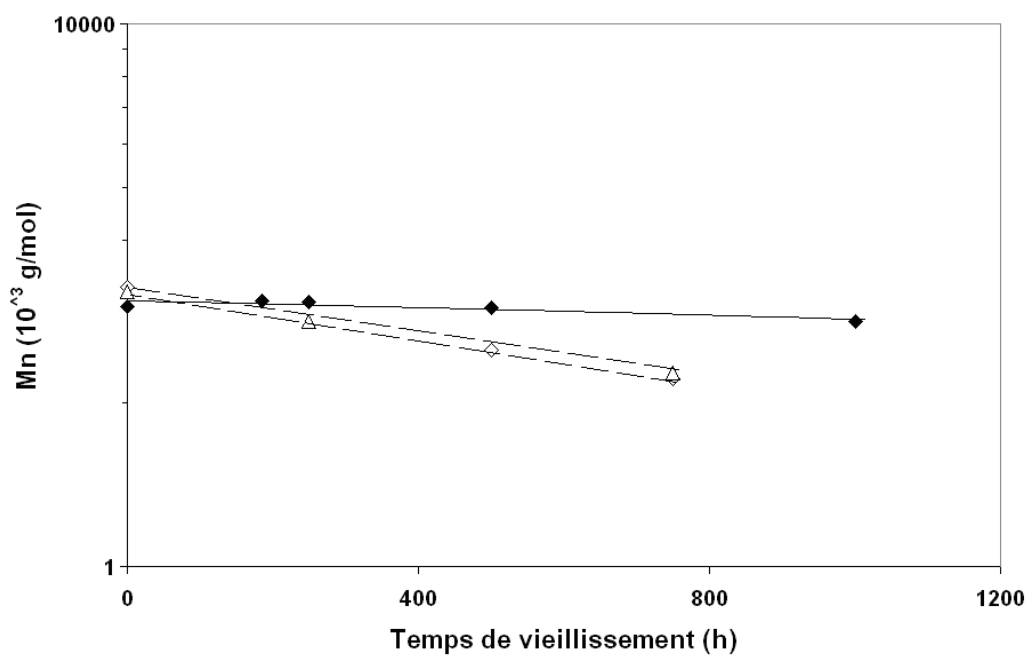
La cinétique de dégradation en conditions humides des mélanges à base de BSTR150 est bien plus élevée que celle du PLA pur (respectivement  $0,58.10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et  $0,093.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) ce qui peut être dû à une rapide hydrolyse du mélange comme suggéré au chapitre 4 (chapitre 4, paragraphe 3.1). Par ailleurs, aucune différence significative n'est observée entre le mélange BSTR150-5 et le mélange BSTR150-5-MM-1. Ce résultat peut être dû au fait qu'il faille au moins incorporer 3 % en masse de MM pour observer un effet, comme suggéré pour les mélanges MM-1 et MM-3.

### *III.4.2.3. Evolution des degrés d'oxydation linéiques*

La Figure V.31 décrit les cinétiques d'oxydation linéique des mélanges incorporant du BSTR150. La cinétique du mélange BSTR150-5 est supérieure à celle du PLA pur, ce qui est inattendu et suggère que le BSTR150 soit sensible au photo-vieillissement.

Les résultats montrent que le IOL du mélange BSTR150-5 évolue linéairement durant les premiers temps de vieillissement, puis au-delà de 1000 h de vieillissement la vitesse d'augmentation du IOL diminue. Cette tendance pourrait être expliquée par l'élution de produits de dégradation porteurs des groupements correspondant à la bande d'absorption à  $1843 \text{ cm}^{-1}$ , à partir de 1000 h de vieillissement bien que ce phénomène ne soit pas observé pour les mélanges MM-1, MM-3 et BSTR150-5-MM-1 (pour lesquels IOL croît linéairement).

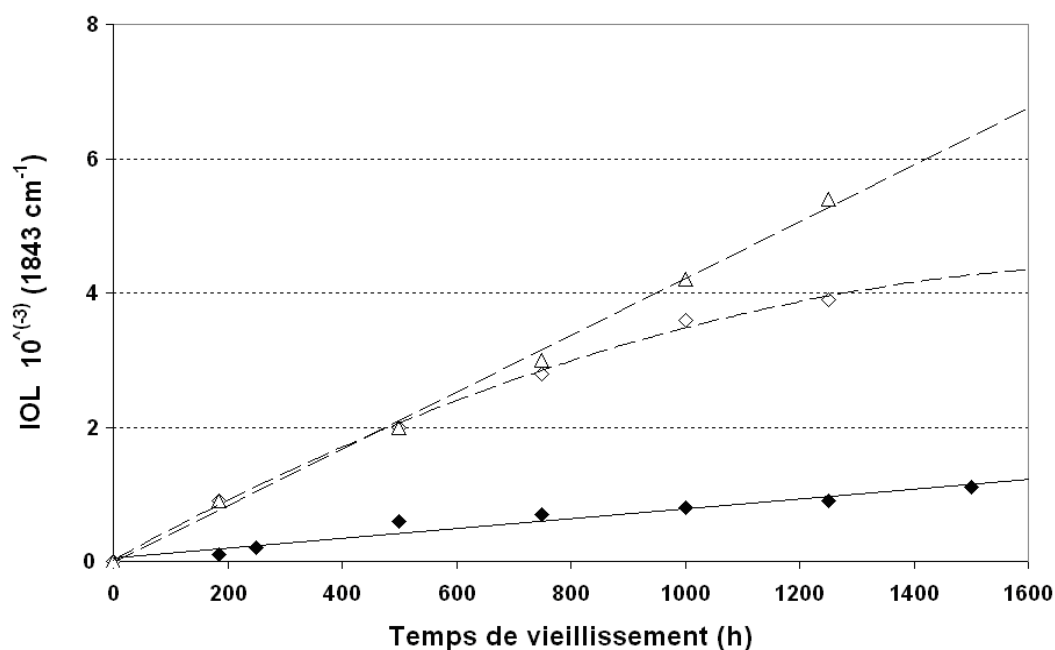
Les indices d'oxydation linéiques du mélange BSTR150-5-MM-1 sont légèrement plus prononcés que ceux du mélange BSTR150-5 pour les longs temps de vieillissement. Ce résultat suggère que les catalyseurs d'oxydation sont efficaces avec seulement 1 % en masse de MM. L'évolution de l'IOL est linéaire pour ce mélange en fonction du temps de vieillissement, comme observé pour les mélanges MM-1 et MM-3 (Figure V.31).



**Figure V.30 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) au cours d'un photo-vieillissement humide ( $\diamond$ ) PLA; ( $\diamond$ ) BSTR150-5; ( $\Delta$ ) BSTR150-5-MM-1**

**Tableau V.17 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un photo-vieillissement humide pour PLLA, BSTR150-5 et BSTR150-5-MM-1**

Matériaux	Constante ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )	Coefficient de corrélation
PLA	0,093	0,83
BSTR150-5	0,58	0,99
BSTR150-5-MM-1	0,57	0,99



**Figure V.31 : Evolution de L'indice d'oxydation linéique au cours d'un photo-vieillissement humide, (♦) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) BSTR150-5-MM-1**

#### *III.4.2.4. Comparaison entre vieillissement thermique, photo-vieillissement à sec et photo-vieillissement humide pour les mélanges PLA/modifiant à l'impact en présence de catalyseur d'oxydation*

Bien que des différences de températures de vieillissement soient possibles, lorsqu'on compare les photo-vieillissements accélérés secs et humides, l'évolution des taux de cristallinités obtenus pour les mélanges à base de BSTR150 est très similaire. La présence d'eau ou de MM n'aurait donc aucun effet significatif sur les taux de cristallinité.

Bien qu'il n'ait pas été possible d'extraire le PLA du mélange, les cinétiques de variation des masses molaires moyennes des mélanges à base de BSTR150, en fonction du vieillissement, sont deux fois plus élevées en conditions humides qu'en conditions sèches ( $0,58$  contre  $0,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) tout en restant très supérieures à celles mesurées lors des vieillissements thermiques. Ce résultat, contradictoire à celui du vieillissement des mélanges MM-1 et MM-3 est attribué à l'effet de l'eau sur le mélange BSTR150-5.

En conditions de photo-vieillissement humide, la cinétique de dégradation des mélanges à base de BSTR150 est bien plus élevée que celle du PLA pur (respectivement  $0,58 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et  $0,093 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ). Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans le chapitre 4

(chapitre 4, paragraphe 3.1) et suggère que l'effet de l'hydrolyse soit prépondérant dans le cas de ce mélange.

Par ailleurs, l'effet du MM sur la cinétique de vieillissement du mélange BSTR150-5 est très différent selon le type de vieillissement. Alors qu'une augmentation de la constante de dégradation de 100 % est observée en vieillissement thermique, une augmentation de seulement 40 % est observée pour les photo-vieillissements secs et une absence de variation de la constante de dégradation est mesurée en photo-vieillissement en conditions humides. L'effet de l'agent oxydant en conditions humides est uniquement détectable par la mesure de l'indice d'oxydation linéique, et ce, uniquement pour les plus longs temps de dégradation. Il se peut donc que le taux de MM soit trop faible pour que des différences significatives soient mesurées en présence de BSTR150.

#### *III.4.2.5. Conclusion sur le photo-vieillissement humide des mélanges PLA/modifiant à l'impact en présence de catalyseur d'oxydation*

Le photo-vieillissement accéléré humide de films de BSTR150-5 est plus rapide qu'en conditions sèches mais ne permet pas de démontrer d'effet des catalyseurs d'oxydations. Cette observation peut cependant être due à la prépondérance de l'hydrolyse par rapport à la photo-dégradation dans ces conditions de vieillissement. De plus, l'effet du MM sur le mélange BSTR150-5, est observé uniquement par la mesure du degré d'oxydation linéique, comme dans le cas du photo-vieillissement à sec de ce mélange. Ce résultat est en contradiction avec ceux des mélanges MM-1 et MM-3 pour lesquels aucun effet de MM n'est observé pour un taux d'incorporation de 1 % en masse. Cependant, cette contradiction peut être due à une plus grande miscibilité de MM avec le BSTR150.

En ouverture, il paraîtrait intéressant d'isoler l'effet des catalyseurs d'oxydation sur l'hydrolyse des matériaux, en effectuant des essais de vieillissement hydrolytiques (en l'absence de vieillissement UV).

#### *III.4.3. Comparaison aux résultats de la littérature des photo-vieillissements humides de mélanges à base de PLA contenant des catalyseurs d'oxydation*

Tsuji et al. ont étudié la photo-dégradation du PLA en présence de TMPD. La constante de vitesse de dégradation de ces mélanges semble être directement fonction du taux d'incorporation de TMPD selon une équation du type (Tsuji, 2005 ):



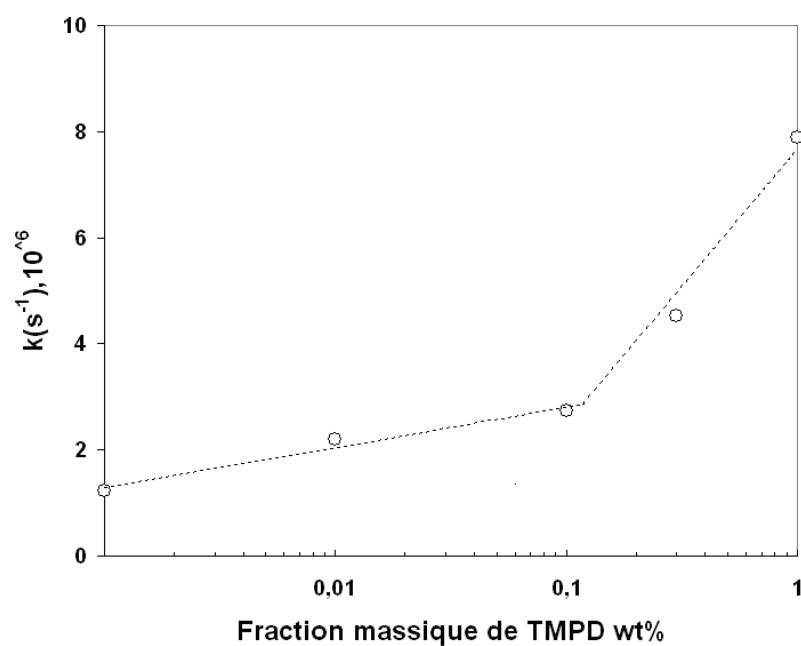
$$k(M_n) = A.Ln(W_{(TPMD)}) + B \quad \text{Eq.2}$$

Avec : k la constante de vitesse de photodégradation en  $s^{-1}$ , A et B des constantes et  $W_{(TPMD)}$  la fraction massique de TMPD dans les mélanges.

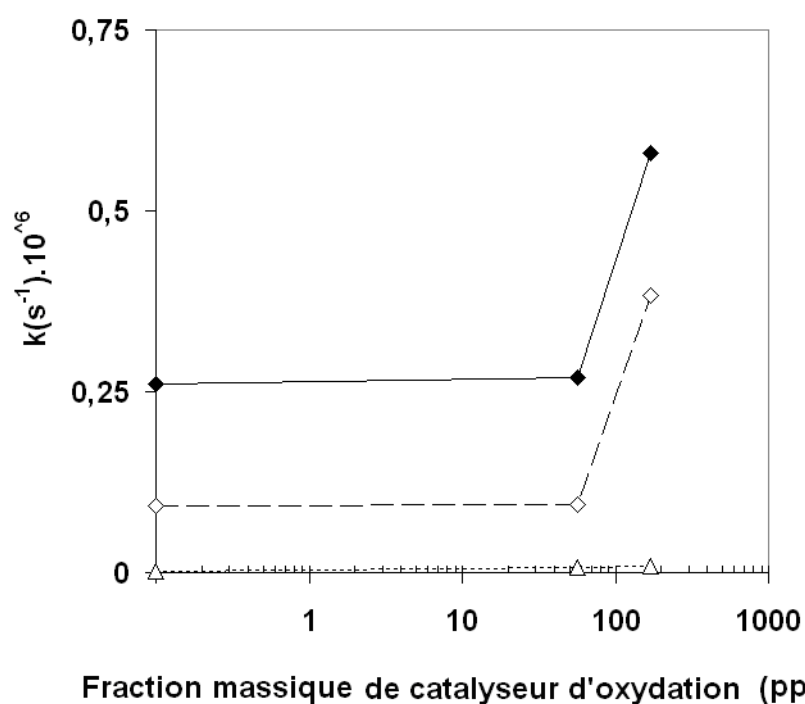
Selon ce modèle, et malgré le faible nombre de points expérimentaux extrapolés, les résultats montrent une variation de la cinétique de dégradation vers 0,1% de TMPD où la dégradation en fonction du taux d'incorporation de TMPD devient plus prononcée. La constante de vitesse passe alors de  $0,33.10^{-6}$  à  $2,25.10^{-6} s^{-1}$  (c'est-à-dire de  $0,13.10^{-8}$  à  $0,88.10^{-8} J/m^2$  en fonction de l'énergie UV reçue), sans qu'un mécanisme réactionnel ne puisse être proposé pour justifier ces observations (Figure V.32).

Dans notre étude, les résultats obtenus en photo-vieillissement sec et photo-vieillissement humide en présence de MM, suggèrent également l'existence d'un seuil dans l'évolution des constantes cinétiques de dégradation en fonction du taux de MM (Figure V.32). Cette variation de vitesses en fonction des taux d'incorporation de MM ne peut être reliée à des mécanismes réactionnels. Cependant ce phénomène n'est pas observé pour les vieillissements thermiques dont la variation de la constante de vitesse en fonction de  $ln(W_{(MM)})$  est quasi-linéaire, comme montré en Figure V.33.

Il serait intéressant de comparer les résultats obtenus sur les mélanges MM-1 et MM-3 à des résultats concernant les polyoléfines à l'aide de catalyseur d'oxydation. Cependant, cette comparaison est rendue difficile par une littérature très abondante et un grand nombre de catalyseurs d'oxydation, de taux d'incorporation et de types de vieillissements (*Jonhson, 1993*).



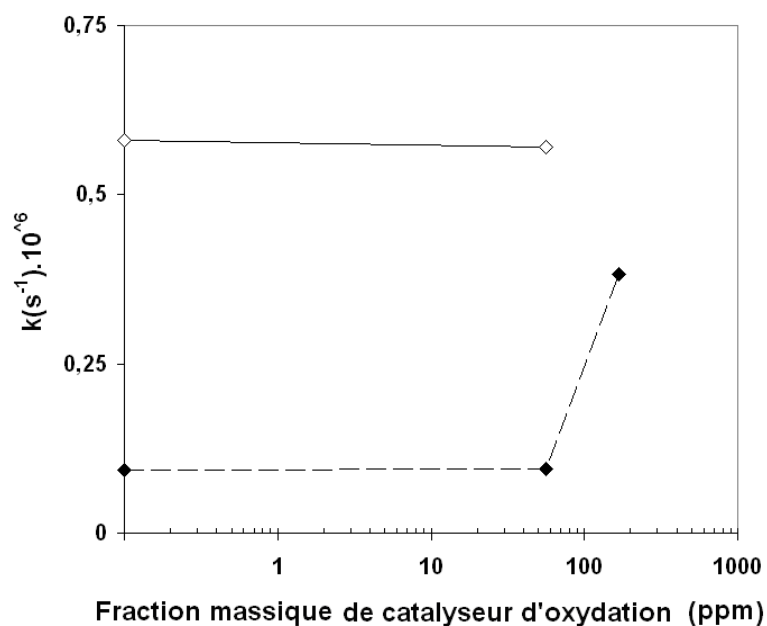
**Figure V.32 :** Cinétiques de dégradation, calculées à partir de (Tsuji, 2005; Tsuji, 2006-c; Tsuji, 2006-b) en fonction du taux d'incorporation de TMPD, en fonction du temps, par rapport aux masses molaires moyennes en nombre (eq. PS).



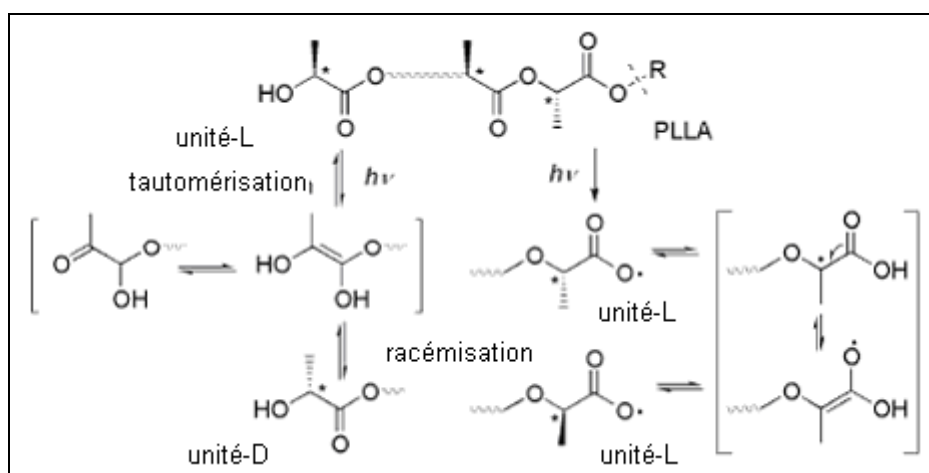
**Figure V.33 :** Variation de la constante de vitesse de dégradation du PLA par rapport aux masses molaires en nombre (Eq. PS) en fonction de la fraction massique de catalyseur d'oxydation (♦) en photo-vieillessement à sec; (◇) en photo-vieillessement humide; (Δ) en vieillissement thermique

#### III.4.4. Conclusion sur le photo-vieillissement humide de mélanges à base de PLA contenant des catalyseurs d'oxydation

Les résultats obtenus montrent que les dégradations du PLA en conditions de photo-vieillissement humide sont moins prononcées qu'en conditions de photo-vieillissement sec, ce qui est contradictoire avec la littérature et doit être relié à des différences de températures expérimentales. Cependant, l'effet de 3 % en masse de catalyseurs d'oxydation sur la constante de dégradation du PLA est plus prononcé en photo-vieillissement humide (+ 310 %) qu'en photo-vieillissement à sec (+ 123 %) ce qui suggère des interactions entre le taux d'additif et le vieillissement hydrolytique. Les différentes constantes cinétiques mesurées en conditions de vieillissement humide sont résumées dans la Figure V.34. Pour les mélanges PLA/BSTR150 il semble que la cinétique de vieillissement soit plus élevée que pour le PLA pur en raison du rôle joué par l'eau sur les mélanges (indépendamment du taux de MM). Par ailleurs, les suivis du degré d'oxydation linéique par IRTF, ne sont pas en totale cohérence avec les mesures des masses molaires moyennes. En effet, alors qu'aucune catalyse de la dégradation n'a pu être identifiée pour le mélange MM-1 le degré d'oxydation linéique du mélange BSTR150-5-MM-1 est significativement supérieur à celui du PLA pur suggérant que le BSTR-150 soit sensible aux UV et intervienne dans le processus de vieillissement du PLA. Ces contradictions pourraient être causées par l'élution de certains produits de dégradation hors des échantillons. A ce jour, aucune conclusion ne peut ainsi être tirée concernant le rôle des catalyseurs d'oxydation sur la dégradation des mélanges BSTR150-5.



**Figure V.34 : Variation de la constante de vitesse de dégradation en fonction du taux de catalyseur d'oxydation en photo-vieillessement humide (♦) PLA; (◇) BSTR150-5**



**Figure V.35 : Différents mécanismes de racémisation envisagés sous irradiation UV-C**  
(Yasuda, 2010)

### III.5. Proposition de mécanismes réactionnels pour les réactions d'oxydation du PLA

#### III.5.1. Proposition de mécanismes réactionnels pour les réactions de photo-dégradation du PLA en l'absence de catalyseurs

Bien que plusieurs mécanismes de photo-dégradation du PLA aient été suggérés dans la littérature, aucune étude n'a pu pleinement caractériser des produits de dégradation pouvant conduire à des bandes d'absorption vers  $1840\text{ cm}^{-1}$  à ce jour. De plus, à notre connaissance, trois études ont rapporté, à ce jour, l'observation d'une bande d'absorption vers  $1840\text{ cm}^{-1}$  sur du PLA vieilli (Zaidi, 2010; Fukushima, 2010; Gardette 2011).

Yasuda et al. ont observé, sous rayonnement UV-C, une diminution de la pureté optique du PLA (Yasuda, 2010). Ce phénomène de racémisation étant observé à la fois aux extrémités carboxyliques et hydroxyles est proportionnelle aux ruptures de chaînes. Un mécanisme réactionnel a été proposé. En se basant sur le mécanisme proposé par Sakai et al. (Sakai, 2001) rapportant des ruptures de liaisons  $\text{RCOO-R'}$ , suivi d'une déprotonation sur un carbone asymétrique. Yasuda et al. proposent que les radicaux carboxyles et alkyles formés intermédiairement soient le lieu de réactions de racémisation (Figure V.35).

Les produits de dégradation issus de l'irradiation UV de polyesters aliphatiques n'ont pas été encore rapportés dans la littérature. En revanche, ceux issus de vieillissements par irradiation gamma ont été décrits (Babanalbandi, 1995 ; Babanalbandi, 1996). Ces résultats peuvent servir de support pour la suite de notre étude, bien que les énergies d'activations, mises en jeu dans le cas des rayonnements gamma, puissent être plus élevées que dans le cas de rayonnements UV (différences probables au niveau de l'amorçage radicalaire). Pour vieillissements sous rayons gamma, les modifications chimiques observées correspondent à des ruptures de liaisons  $\text{R-COOR'}$ ,  $\text{RCO-OR'}$  et/ou  $\text{RCOO-R'}$  via une photo-oxydation directe du groupement carbonyle (Babanalbandi, 1995 ; Babanalbandi, 1996). Ces réactions sont susceptibles de conduire à sept radicaux résumés en Figure V.36. Bien que ces groupements radicalaires puissent à leur tour conduire à environ 25 produits différents par recombinaison (dont des anhydrides, par exemple dans le cas des produits  $6 + 2$  ou  $6 + 5$ ), seuls les espèces 1 à 5 (issus des réactions de Norrish I) sont véritablement considérées comme étant probables sous UV.

Dans le cas de la dégradation sous UV, plusieurs références soulignent que la dégradation du PLA se produit en masse et non en surface (*Tsuji, 2006-b*) et ce sans période d'induction (*Gardette 2011*). En effet, de par sa structure chimique, le PLA n'absorbe pas l'UV contrairement aux polyesters aromatiques, par exemple, ce qui explique que l'épaisseur n'influence pas la dégradation (*Gardette, 2011*). En fait, le vieillissement du PLA est uniquement relié à la présence d'impuretés chromophoriques. Plusieurs mécanismes ont été suggérés selon qu'ils soient réalisés sous UV-C ou sous UV.

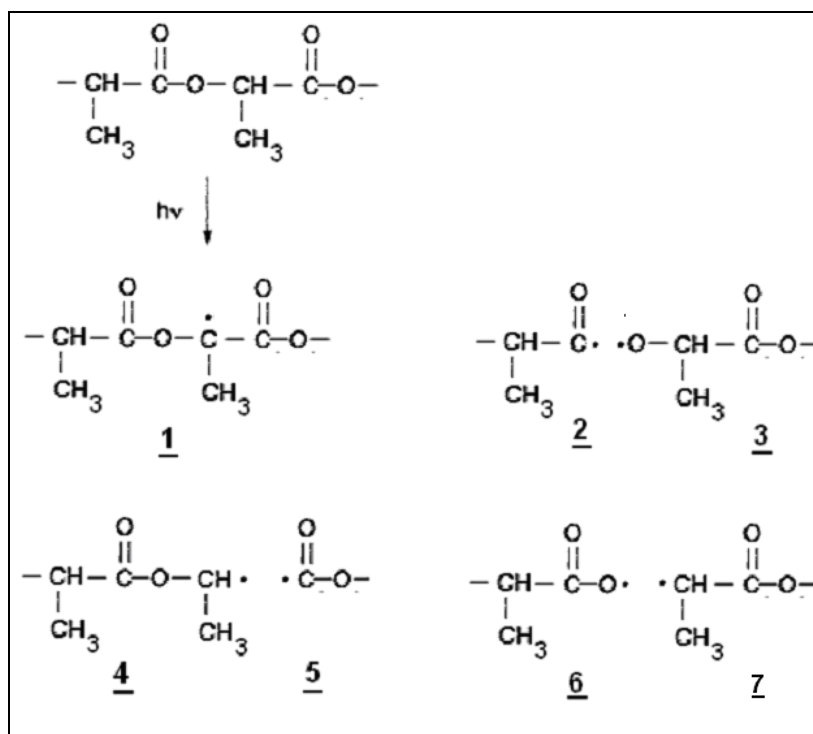
Par ailleurs, pour les vieillissements sous UV-C ( $\lambda = 230$  nm), un mécanisme de photo-coupage de type Norrish II, qui correspond à une rupture de la liaison RCOO-R' (Figure 37 et Figure 38 mécanisme A) a été rapporté (*Ikada, 1992; Ikada, 1997*). Le mécanisme Norrish II conduit à la formation d'un acide et d'un groupement acrylique appuyé par des observations IRTF rendant compte de l'augmentation de l'absorption vers 3290 et 990  $\text{cm}^{-1}$  (relatifs aux vibrations  $\nu\text{OH}$  et  $\nu\text{C}=\text{C}$ ) (*Ikada, 1992*). D'autres références suggèrent même la possibilité que les groupements acryliques formés puissent participer à des réactions de réticulation (phénomène minoritaire par rapport aux ruptures de chaînes) (*Tsuji, 2005*).

Dans le cas du vieillissement du PLA sous UV, pour des irradiances comparables à celle du rayonnement solaire, d'autres mécanismes réactionnels ont été suggérés (sans qu'aucun n'ait été démontré à ce jour). Tous ces mécanismes correspondent, comme la réaction de Norrish II (Figure V.37 et Figure V.38, mécanisme A), à des ruptures de liaison RCOO-R'. Le mécanisme de coupure radicalaire (Figure V.38, mécanisme B), proposé par Copinet et al. (*Copinet, 2004*) en s'inspirant de Babanalbandi (*Babanalbandi, 1996*) suggère la formation d'un bout de chaîne acide et d'une extrémité aliphatique (Figure V.38, produits 1 et 3). Le mécanisme de  $\beta$  coupure (Figure V.38, mécanisme C), proposé par Janorkar et al. (*Janorkar, 2007*), en s'inspirant des travaux de Scheirs et al. (*Scheirs, 1997-a ; Scheirs, 1997-b*), correspond à la photo-oxydation du PLA impliquant la peroxydation du carbone méthylique adjacent au groupement ester suivi d'une  $\beta$  coupure. Les produits de dégradation obtenus correspondent à un acide terminal et un bout de chaîne comportant une cétone en  $\alpha$  d'un ester (thermodynamiquement instable) (Figure V.38, produit 4). Enfin, une étude beaucoup plus récente a suggéré la formation d'anhydride maléique dans le corps de la structure chimique du PLA lors du vieillissement sans rupture de chaîne selon une peroxydation suivie d'une coupure  $\beta$  (Figure V.38, mécanisme C bis). Ce mécanisme a cependant deux défauts, d'une part il ne rend pas compte de la baisse de masse molaire des échantillons et d'autre part les anhydrides aliphatiques absorbent théoriquement plutôt vers

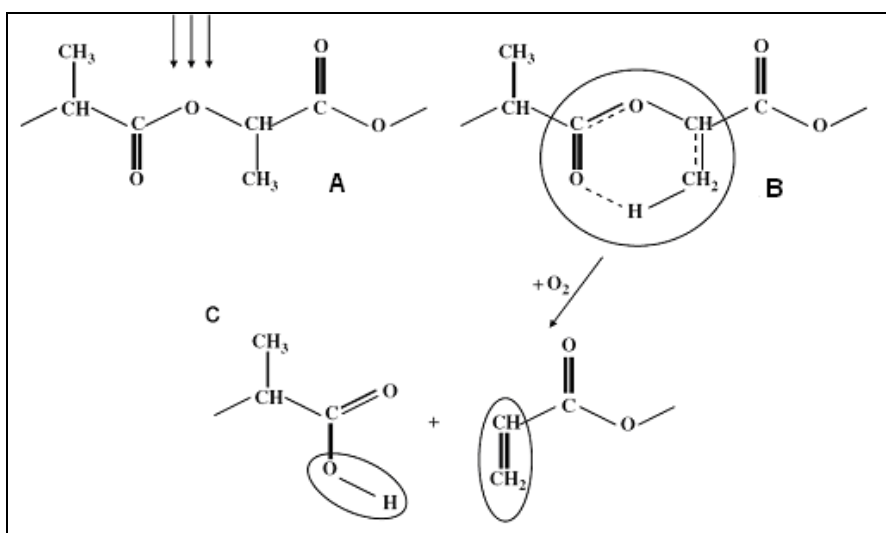
1825  $\text{cm}^{-1}$  (Fukushima, 2010). Deux mécanismes complémentaires sont proposés dans la suite.

Nous proposons un premier mécanisme (Figure V.38, mécanisme D) qui correspond à des ruptures de chaînes  $\text{RCOO-R'}$  (et qui peut donc rendre compte de la baisse de masse molaire lors du vieillissement) et qui conduit à un acide terminal et un bout de chaîne comportant un alcool en  $\alpha$  d'un ester (thermodynamiquement instable) (Figure V.38, produit 5). Ce mécanisme radicalaire de  $\beta$  coupure peut être envisagé en s'inspirant des études de Janorkar et al. (Janorkar, 2007), ainsi que des travaux de Scheirs (Scheirs, 1997-a ; Scheirs, 1997-b). Les produits 4 et 5, bien qu'instables, devraient théoriquement conduire à des bandes d'absorption en IRTF vers 1840  $\text{cm}^{-1}$  très proche des observations expérimentales.

Le second mécanisme que nous avons proposé (Berthé, 2010) est susceptible de conduire à des anhydrides via des scissions de chaînes. La rupture d'une liaison  $\text{R-COOR'}$ , selon une réaction de cage (Figure V.38, mécanisme E), également inspiré de (Scheirs, 1997-a ; Scheirs, 1997-b), pourrait conduire à des produits de dégradation ayant respectivement un anhydride et un aldéhyde terminaux (Figure V.38, produits 6 et 7). Bien que ce nouveau mécanisme paraisse satisfaisant, il est discutable à plusieurs niveaux. Le produit 6 décrit en Figure V.38, comportant un anhydride, est susceptible de donner une bande d'absorption théorique vers 1825  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui ne correspond pas tout à fait aux observations expérimentales à 1843  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau V.18). De plus, le mécanisme réactionnel pris comme référence ici, est issu d'études sur le PBN, dont les groupements aromatiques sont susceptibles de faciliter la formation d'anhydrides (par rapport au PLA qui est aliphatique). Quoiqu'il en soit, une publication récente a depuis également suggéré ce mécanisme (Gardette, 2011). Par ailleurs, un anhydride, bien que plus thermodynamiquement stable que les produits 4 et 5, n'est pas très stable en présence d'eau, et est très susceptible d'être clivé en deux acides. Ainsi, le produit de dégradation 6 (Figure V.38), en présence d'eau devrait rapidement conduire aux produits de dégradation 1 et 8 comme décrit dans la Figure V.39. En ouverture, il aurait été intéressant de pouvoir introduire des anhydrides aliphatiques dans des matrices de PLA afin de pouvoir suivre leurs bandes d'absorption en IRTF et pouvoir conclure sur la nature des signaux observés expérimentalement.



**Figure V.36 : Différents radicaux susceptibles d’être formés lors d’une irradiation gamma du PLA (*Babanalbandi,1996 ; Babanalbandi, 1995*)**



**Figure V.37 : Photo-oxydation du PLA selon un mécanisme de Norrish II (*Ikada, 1997*) ( $\lambda = 230$  nm, donc beaucoup plus énergétique que dans nos conditions expérimentales).  
(A) irradiation d’une chaîne de PLA sous UV ; (B) excitation photo-physique ; (C) réactions d’oxydation et de coupure des chaînes de PLA.**



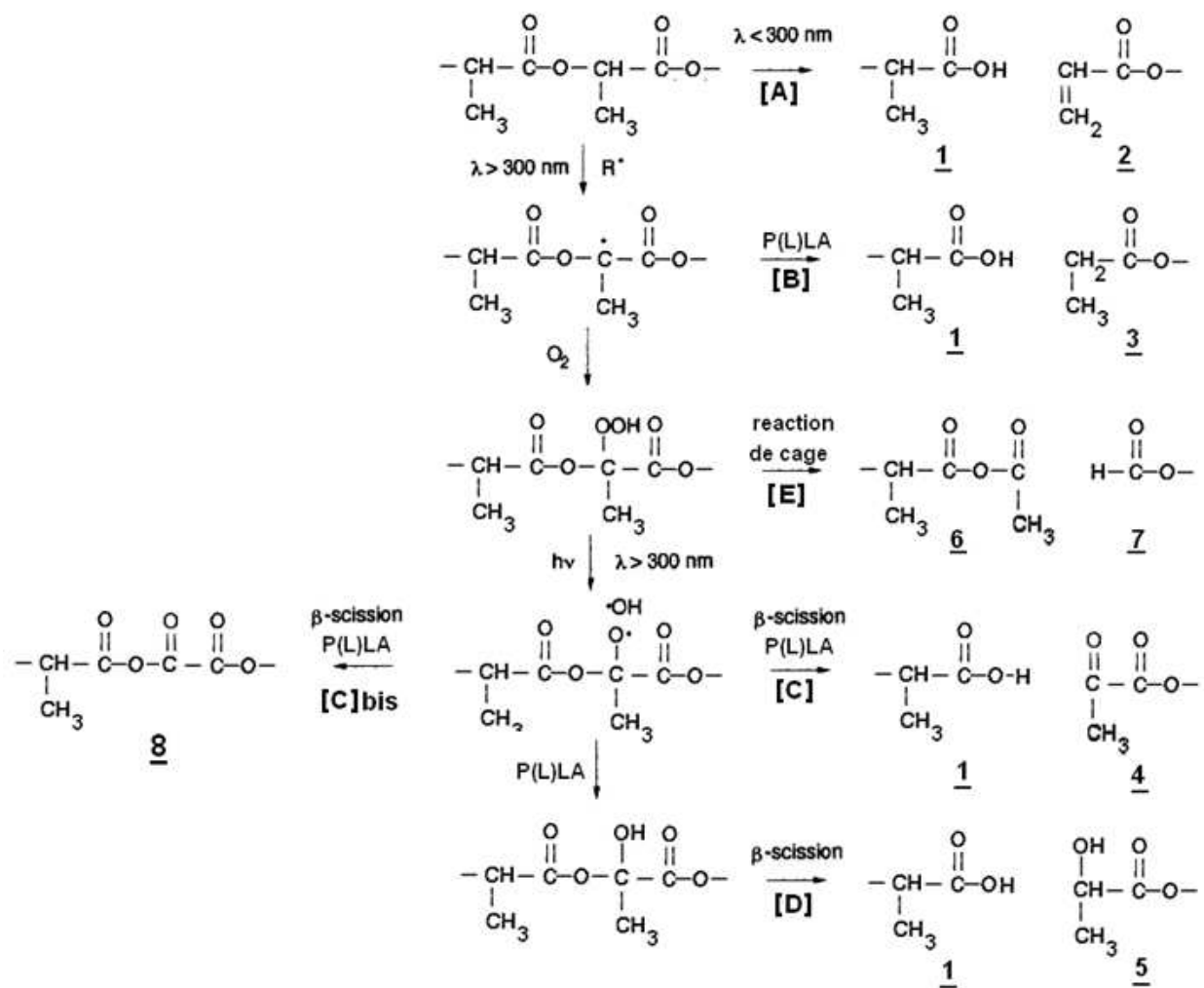


Figure V.38 : (A) Photo-oxydation sous UV-C du PLA selon un mécanisme de NorrishII (*Ikada, 1997*) (B) Mécanisme de rupture radicalaire homolytique (*Copinet, 2004*), (C) Peroxydation suivie d'une coupure  $\beta$  (*Janorkar, 2007*), (Cbis) Peroxydation suivie d'une coupure  $\beta$  (*Fukushima, 2010*), (D) Peroxydation suivie d'une coupure  $\beta$ , (E) Peroxydation suivie d'une réaction en cage

### III.5.2. Proposition de mécanismes réactionnels pour les réactions de photo-dégradation du PLA en présence de catalyseurs

A priori le mécanisme proposé pour le PLA vierge, conduisant à des anhydrides, devrait être valable en présence de catalyseurs d'oxydation, puisqu'aucun nouveau groupement n'est observé en IRTF. La littérature sur le vieillissement du PLA en présence d'agents oxydants a donné deux mécanismes de photo-dégradation. Cependant, aucune de ces études n'a observé de produit de dégradation pouvant conduire à des bandes d'absorption vers  $1840\text{ cm}^{-1}$ .

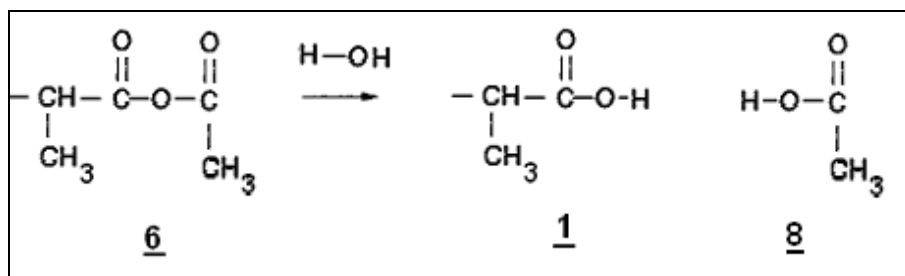
### III.6. Conclusion

Trois types de vieillissements ont été réalisés sur des mélanges à base de polyesters aliphatiques afin de reproduire, dans des conditions accélérées, diverses conditions réelles de vieillissement. Ces vieillissements correspondent à un vieillissement thermique, un vieillissement photochimique à sec et un vieillissement photochimique en conditions humides. Le but de ces vieillissements est d'évaluer le rôle de faibles quantités de catalyseur d'oxydation, un complexe à base de manganèse, dans le contrôle de la dégradation du PLA et de mélanges à base de PLA incorporant un modifiant au choc (BSTR150) ou un agent de polycondensation (PMAH). En outre, l'utilisation de catalyseurs d'oxydation dans le contrôle de la fragmentation du PLA n'a jamais été rapportée à notre connaissance.

Les résultats montrent que la présence de catalyseur d'oxydation n'induit pas de vieillissement à court terme des matrices lorsqu'elles sont stockées à  $25\text{ °C}$ , en présence d'oxygène, pendant six mois. Par ailleurs, l'étape de mise en œuvre (extrusion + calandrage) induit une dégradation non négligeable des polymères. Cette dégradation est fonction du taux d'incorporation de catalyseur d'oxydation, ce qui a déjà été rapporté dans le cas de certaines polyoléfinés (*Scott, 2000*) et pourrait être palliée par l'incorporation de stabilisants adaptés aux polyesters.

**Tableau V.18 : Estimation des bandes d'absorption en IRTF pour divers produits de dégradation théoriques issus du photo-vieillissement du PLA.**

Produits issus de la Figure V.37	1	2	3	4	5	6	7
Fréquences moyennes d'absorption du carbonyle ( <i>Knill, 1998</i> ) (cm <sup>-1</sup> )	1735	1725	1730	1730	1737	1825	1720



**Figure V.39 : Réaction du composé 6 avec l'eau, rendant compte de la faible stabilité de ce composé dans les conditions de photo-vieillissement humide (*Vollhardt, 2004*)**

Pour toutes les conditions de vieillissement, la dégradation est augmentée, par simple additivation de catalyseur d'oxydation et ce de façon significative à partir de 3 % en masse. L'effet du catalyseur sur l'augmentation de l'élongation à rupture peut être expliqué par le fait qu'il s'agisse d'un mélange maître à base de PEBD dont l'élongation à la rupture est nettement supérieure à celle du PLA.

En ce qui concerne les vieillissements thermiques, les résultats montrent que la cristallinité des mélanges MM-1, MM-3 et du PLA pur augmente rapidement. Par ailleurs, la dégradation des matériaux se produit dès 65 °C. Cependant ces dégradations restent faibles, et n'impliquent pas une diminution du domaine d'application de ces matériaux, dont le maintien des propriétés (mécaniques entre autres), au cours du temps, est recherché. En effet, en se référant à la littérature sur les polyoléfinés, il devrait être possible de contrôler ce phénomène par l'utilisation de formulations de catalyseurs d'oxydation appropriées. La dégradation mesurée par la constante de vitesse globale des réactions de dégradation, (déterminée par mesure des masses molaires moyennes en nombre) est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  pour un PLA additivé de 3% en masse de catalyseur d'oxydation, alors qu'elle est de  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  pour le PLA vierge, soit une augmentation d'un facteur 10 environ. Le BSTR150 n'a pas d'effet sur l'évolution de la cristallinité des mélanges au cours du temps de vieillissement, bien que la

diminution de l'élongation de ces mélanges soit plus prononcée que pour le PLA vierge. La cinétique de dégradation semble pourtant accélérée en présence de BSTR150 ce qui est contraire à ce qui est rapporté par la littérature. La présence de PMAH semble également accélérer la cinétique de dégradation des mélanges à base de PLA bien que la cristallinité de ces mélanges reste plus faible tout au long du vieillissement que celle du PLA vierge.

En ce qui concerne les vieillissements UV à sec du PLA, l'élongation à la rupture diminue en fonction du vieillissement, alors que la cristallinité n'est augmentée significativement qu'à partir de 3 % en masse de mélange maître. La constante de vitesse de dégradation augmente également significativement à partir de 3 % en masse de catalyseur d'oxydation. En revanche, dans le cas des mélanges à base de modifiant à l'impact et d'agent de polycondensation, l'effet est significatif dès une incorporation de 1 % en masse de catalyseur d'oxydation. Cela est assez contradictoire dans la mesure où les sensibilités au photo-vieillissement du BSTR150 et du PMAH sont anticipées comme étant plus élevées que celle du PLA. Cependant ce résultat pourrait être dû à une possible compatibilité du mélange maître, à base de catalyseur d'oxydation, avec le BSTR150 et le PMAH. Quoi qu'il en soit, l'impact de l'additivation de 1 % en masse de catalyseur d'oxydation reste faible. Pour ces mélanges, le taux de cristallinité augmente, et ce de façon plus significative pour les mélanges à base de BSTR150 que pour ceux à base de PMAH, ce qui peut être relié à la présence de branchements inter-chaînes pour le PMAH.

En ce qui concerne le photo-vieillissement humide, les résultats montrent que comme pour le photo-vieillissement à sec, la cristallinité augmente au cours du vieillissement et est également fortement augmentée par l'incorporation de 3 % en masse de catalyseur d'oxydation. Il est donc probable que des effets synergiques entre les produits de photo-vieillissement et les réactions d'hydrolyse se produisent.

Pour les mélanges à base de BSTR150 la cristallinité est fortement augmentée au cours du photo-vieillissement humide. Par ailleurs, les cinétiques de dégradation sont plus élevées que celles du PLA vierge comme observé pour les vieillissements hygrothermiques dans le chapitre 4. De plus, l'incorporation de 1 % en masse de MM n'altère pas les cinétiques de dégradation, bien que ce résultat soit partiellement contredit par la mesure des degrés d'oxydation linéiques.

En conclusion, l'effet du mélange maître sur le PLA est significatif mais faible lors des vieillissements thermiques et beaucoup plus prononcé lors des photo-vieillissements à partir de 3 % en masse de mélange maître à base de catalyseur d'oxydation. Le BSTR150 n'influence pas la résistance au vieillissement thermique, mais augmente la sensibilité au photo-vieillissement humide. Le PMAH semble amplifier l'effet du vieillissement thermique sans qu'un effet sur la résistance au photo-vieillissement ne soit observé pour les photo-vieillissements à secs.

Par ailleurs deux mécanismes ont été proposés afin d'expliquer la formation de produits de dégradation comportant une bande d'absorption vers  $1840\text{ cm}^{-1}$ , sans qu'il soit possible de les valider. L'un de ces mécanismes correspond à un mécanisme radicalaire de  $\beta$  coupure et conduit à un composé thermodynamiquement instable. Le deuxième mécanisme conduit à un anhydride, par un mécanisme de réaction de cage. Bien que plus stable, la formation de cet anhydride semble pourtant peu probable, en particulier dans le cas du photo-vieillissement humide, dans la mesure où les anhydrides réagissent facilement avec l'eau.

### **III.7. Ouverture**

Bien que ces résultats montrent le potentiel de l'utilisation de catalyseurs d'oxydation, il serait intéressant de tenter de fixer la durée de vie de mélanges à base de PLA en faisant varier la nature et le ratio initial anti-oxydants / catalyseurs d'oxydation. Par ailleurs, la référence à ces études devrait être du PLA non additivé (ou désadditivé de tout stabilisant) afin de pouvoir conclure de façon catégorique sur l'effet de chaque additif. La préparation de mélanges maîtres à base de PLA (et non de PEBD) devrait également améliorer l'effet du catalyseur d'oxydation. De plus, la réalisation de films en une seule étape (par exemple par extrusion bi-vis / calandrage) devrait permettre de limiter la dégradation initiale de ces matériaux.

Cette étude ainsi que la littérature laisse le champ libre à l'identification de mécanismes de photo-dégradation du PLA, la mesure des cinétiques de coupure de chaînes et à la caractérisation des produits de photo-dégradation formés.

Enfin, l'applicabilité de cette approche lors du compostage en fin de vie de ces matériaux devrait être vérifiée par des tests de compostage in-situ.

# Conclusions générales

Cette étude a permis de développer des mélanges à base d'un polyester biodégradable et issu de ressources renouvelables : le polylactide (noté P(L)LA).

L'objectif de cette étude était triple :

1. obtention d'un niveau de performances mécaniques initiales élevées, en particulier au niveau de la résilience
2. conservation de ces propriétés dans le temps au cours de vieillissements en présence d'eau
3. contrôle de la durée d'utilisation et augmentation de la fragmentation en fin de vie.

Dans ce but, **trois axes distincts de recherche** ont été réalisés. Tout d'abord, les propriétés mécaniques, la morphologie, la compatibilisation et les interactions inter-phases de ces mélanges ont été étudiées. Par la suite, la variation de leur sensibilité à l'eau en fonction des composés en mélange a été analysée. Enfin, la durée de vie de ces mélanges en conditions de vieillissement thermique, photo-chimique et climatique ainsi que la modification de leur cinétique de fragmentation, ont été étudiées.

L'étude de l'amélioration de la résilience de mélanges à base de P(L)LA a permis d'identifier un modifiant à l'impact permettant, dans nos conditions de mélange et de mise en forme, d'obtenir des échantillons ne cassant pas pour de faibles taux d'incorporation (5% en masse). La réalisation et la caractérisation de mélanges incorporant des polyesters de faible module d'Young a permis de montrer que bien que les morphologies soient caractéristiques de mélanges immiscibles, différentes interactions entre les constituants existent en phase cristalline, en phase amorphe et à l'état fondu. Dans un deuxième, temps la compatibilisation de tels mélanges est étudiée à l'aide de deux agents de polycondensation mais aussi avec un monomère photo-réactif en présence d'un rayonnement gamma. Des résiliences élevées ont pu être obtenues pour les mélanges incorporant de forts taux de polyesters à faible module de Young mais aussi pour les mélanges compatibilisés.

L'étude du vieillissement hygrothermique des matériaux à base de P(L)LA permet d'évaluer la tenue dans le temps des propriétés mécaniques en fonction du type de mélange étudié. Différentes voies de modification de la tenue de ces propriétés sont comparées : la nature des polymères mélangés et la réticulation de ces mélanges (via l'incorporation d'agents

de polycondensation ou de monomères photo-réactifs). Le mélange du P(L)LA avec un modifiant au choc a entraîné un abaissement de la résistance au vieillissement hygrothermique. Ce résultat a été relié à la faible compatibilité de ces mélanges. L'étude des mélanges non compatibilisés à base de polyesters de faible module de Young a montré que ces mélanges présentent également des propriétés faibles en vieillissement. L'utilisation d'agents de polycondensation a montré un potentiel intéressant. Bien que des absorptions d'eau plus importantes soient observées, la tenue dans le temps des propriétés a été améliorée. En revanche, l'irradiation sous rayonnement gamma de mélanges en présence d'un monomère photo-réactif, entraîne une perte des propriétés mécaniques de ces matériaux plus rapides que celles du P(L)LA dans ces conditions de vieillissement contrairement à ce qui était recherché. Ces comportements sont associés à la coexistence de réticulations et de photo-dégradations.

Trois types de vieillissements ont été réalisés sur des mélanges à base de polyesters aliphatiques afin de reproduire, dans des conditions accélérées, diverses conditions de vieillissement réelles (vieillissements thermiques, photochimiques à sec et en conditions humides). Le but de ces vieillissements est d'évaluer l'effet de deux types d'additifs (un modifiant au choc et un agent de polycondensation) ainsi que le rôle de faibles quantités de catalyseur d'oxydation, un complexe à base de manganèse, dans le contrôle de la fragmentation du P(L)LA. Pour chacun de ces vieillissements, tous les échantillons présentent une baisse de leur élongation à la rupture, une augmentation de leur taux de cristallinité et une baisse de leur masse molaire en fonction du temps de vieillissement. Le modifiant au choc et l'additif de polycondensation permettent une accélération des cinétiques de dégradation de l'élongation à la rupture et de la masse molaire au cours du vieillissement thermique et du photo-vieillissement, et ce en particulier en conditions humides, ce qui peut être relié à la faible miscibilité de ces mélanges. Les résultats montrent que la présence de catalyseur d'oxydation n'induit pas de vieillissement à court terme des matrices. Par ailleurs, l'étape de mise en œuvre (extrusion + calandrage) induit une dégradation non négligeable des polymères qui pourrait être palliée par l'incorporation de stabilisants adaptés aux polyesters. Pour toutes les conditions de vieillissement, la dégradation est augmentée, par simple additivation de catalyseur d'oxydation et ce de façon significative à partir de 170 ppm en masse. En ce qui concerne les vieillissements thermiques, les résultats montrent que les dégradations restent faibles, et n'impliquent pas une diminution du domaine d'application de ces matériaux ce qui pourrait être contrôlé par l'utilisation de formulations de catalyseurs d'oxydation de nature chimique différente. En revanche, dans le cas des mélanges à base de modifiant à l'impact et d'agent de polycondensation, l'effet est significatif dès un taux d'incorporation de 56 ppm en

masse de catalyseur d'oxydation, ce qui pourrait être dû à une possible compatibilité du modifiant à l'impact et de l'agent de polycondensation avec le mélange maître à base de catalyseurs d'oxydation. Par ailleurs deux mécanismes réactionnels ont été proposés afin de tenter d'expliquer la formation de produits de photo-dégradation observés.





# Perspectives de recherche

En ouverture, il paraît intéressant de compléter ces manipulations par des mesures de biodégradation et d'écotoxicité à court et long terme de l'ensemble des mélanges mis au point.

Par ailleurs, la complexité des mécanismes d'absorption d'eau et de perte des propriétés mécaniques lors des vieillissements hygrothermiques nécessite l'utilisation de techniques de caractérisations complémentaires. La caractérisation systématique des masses molaires moyennes des échantillons à cœur et en surface permettrait également de mieux appréhender ces phénomènes. Dans le cas des mélanges de polymères, des mesures RMN permettraient également de pallier au souci de superposition des pics d'élution en CES. Enfin, l'utilisation d'une cellule de perméabilité serait tout à fait intéressante de façon à pouvoir avoir accès aux caractéristiques de diffusion, de perméabilité et de solubilité de l'eau dans ces matériaux. Enfin des essais de corrélation des vieillissements accélérés aux vieillissements vrais seraient nécessaires afin d'évaluer le temps d'utilisation effectif de ces matériaux.

Le potentiel de l'utilisation de catalyseurs d'oxydation, bien qu'intéressant, nécessite d'être complété par des études sur la stabilisation à l'état fondu à l'aide de divers stabilisants, ainsi que la caractérisation d'autres catalyseurs d'oxydation métalliques. Par ailleurs, la réalisation de tests de vieillissement de référence sur du P(L)LA non additivé (ou désadditivé de tous stabilisants) permettrait de conclure sur l'effet de chaque additif. La préparation de mélanges maîtres à base de P(L)LA devrait également permettre d'améliorer l'effet des catalyseurs d'oxydation. De plus la réalisation de films en une seule étape (par exemple par extrusion bi-vis / calandrage) devrait permettre de limiter la dégradation initiale de ces matériaux. Enfin, l'applicabilité de cette approche lors du compostage en fin de vie de ces matériaux devrait être réalisée par des tests de compostage in-situ. Par ailleurs, cette étude laisse le champ libre à l'identification de mécanismes de photo-dégradation du P(L)LA, la mesure des cinétiques de scission de chaînes en fonction des conditions de vieillissement et à la caractérisation des produits de photo-dégradation formés (par exemple en incorporant des anhydrides dans les matrices de PLA et suivre leurs bandes d'absorption dans ces conditions).

En outre, le potentiel de l'ensemble du projet de recherche COLIBIO devrait être appuyé par une étude de cycle de vie des composites finaux obtenus en mélangeant les fibres

de verre altérables et les matrices développées dans le cadre de ce manuscrit de thèse. Il serait alors possible de démontrer pleinement l'intérêt écologique de cette approche.

# Références bibliographiques

- (Abdel-Rehim, 2004) H.A. Abdel-Rehim, F. Yoshii, T. Kume, Modification of polycaprolactone in the presence of polyfunctional monomers by irradiation and its biodegradability, *Polymer Degradation and Stability* 2004; 85(1): 689-95.
- (Adem, 2005) E. Adem, G. Burillo, M. Avalos-Borja, Ma.P. Carreón, Radiation compatibilization of polyamide-6/polypropylene blends, enhanced by the presence of compatibilizing agent, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2005; 236(1-4): 295-300.
- (Agrawal, 1997) C.M. Agrawal, D. Huang, J.P. Schmitz, K.A. Athanasiou, Elevated temperature degradation of a 50:50 copolymer of PLA-PGA, *Tissue Engineering* 1997; 3(4): 345-352.
- (Albano, 2003) C. Albano, J. Reyes, M. Ichazo, J. González, M. Hernández, M. Rodríguez, Mechanical, thermal and morphological behaviour of the polystyrene/polypropylene (80/20) blend, irradiated with  $\gamma$ -rays at low doses (0-70 kGy), *Polymer Degradation and Stability* 2003; 80(2): 251-261.
- (Albertsson, 1987) A.C. Albertsson, S.O. Andersson, S. Karlsson, The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability* 1987; 18(1): 73-87.
- (Ali, 2006) Z.I. Ali, H.A. Youssef, H.M. Said, H.H. Saleh, Influence of electron beam irradiation and polyfunctional monomer loading on the physico-chemical properties of polyethylene/polypropylene blends, *Advances in Polymer Technology* 2006; 25(5): 208-217.
- (Allen, 1991) N.S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian, K. Jones, Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity, *European Polymer Journal* 1991; 27(12): 1373-1378.
- (Amass, 1998) W. Amass, A. Amass, B. Tighe, A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies, *Polymer international* 1998; 47(2): 89-144.
- (Anal, 2001) M.L. Arnal, J.J. Sánchez, A.J. Müller, Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique, *Polymer* 2001; 42(16): 6877-6890.
- (Anderson, 2003) K.S. Anderson, S.H. Lim, M.A. Hillmyer, Toughening of Polylactide by Melt Blending with Linear Low-Density Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science* 2003; 89(14): 3757-3768.
- (Anderson, 2004) K.S. Anderson, M.A. Hillmyer, The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends, *Polymer* 2004; 45(26): 8809-8823.
- (Anderson, 2008) K.S. Anderson, K.M. Schreck, M.A. Hillmeyer, Toughening Polylactide, *Polymer Reviews* 2008; 48(1): 85-108.
- (Arason, 2010) K.M. Arason, S.C. Bergmeier, The Synthesis of Succinic Acids and Derivatives, *Organic Preparations and Procedures International* 2002; 34(4): 337-366.
- (Argon, 2003) A.S. Argon, R.E. Cohen, Toughenability of polymers, *Polymer* 2003; 44(19), 6013-6032.

- (Arkema, 2008) Arkema presents modifier range for PLA, Additives for Polymers 2008; (1): 4-5.
- (Arnaud, 1994) R. Arnaud, et al., Photooxidation and Biodegradation of Commercial Photodegradable Polyethylenes, Polymer Degradation and Stability 1994; 46(2): 211-224.
- (Assouline, 2001) E. Assouline, E. Wachtel, S. Grigull, A. Lustiger, H.D. Wagner, G. Marom, Lamellar twisting in  $\alpha$  isotactic polypropylene transcrystallinity investigated by synchrotron microbeam X-ray diffraction, Polymer 2001; 42(14): 6237–6247.
- (ASTM, 1989) ASTM D4674-89, Standard test method for accelerated testing for color stability of plastics exposed to indoor fluorescent lighting and window-filtered daylight, ASTM International; 1989.
- (ASTM, 2005) ASTM-6866, Standards to Be Used to Define, Measure, and Report Biobased Products. ASTM international; 2005.
- (Audouin, 1994) L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, J.C.M. Bruijn, Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects, Journal of Materials Science 1994; 29(3): 569-583.
- (Auras, 2004) R. Auras, B. Harte, S. Selke, An Overview of Polylactides as Packaging, Materials Macromolecular Bioscience 2004; 4(9): 835-864.
- (Avella, 2000) M. Avella, M.E. Errico, B. Immirzi, M. Malinconico, L. Falcigno, L. Paolillo, Radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of biodegradable poly(L-lactic acid). Preparation of blends, chemical-physical characterization and morphology, Macromolecular Chemistry and Physics, 2000; 201(12): 1295–1302.
- (Avérous 2008) L. Avérous, Polylactic acid: synthesis, properties and applications, dans Monomers, Polymers and Composites from renewable resources, Ed: N. Belgacem, A. Gandini, 2008, Elsevier Limited Publication. Chapitre 21. pp 433-450.
- (Avranitoyannis, 1995) I. Arvanitoyannis, E. Psomiadou, N. Yamamoto, E. Nikolaou, J.M.V. Blanshard, Novel copolyamides based on adipic acid, 1,6-hexanediamine and  $\alpha$ -amino acids: 2. Study of properties and their biodegradability for food-packaging applications, Polymer 1995; 36(15): 2957-2967.
- (Babanalbandi, 1995) A. Babanalbandi, D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, P.J. Pomery, A. Whittaker, An electron spin resonance study on gamma-irradiated poly(L-lactic acid) and poly(D,L-lactic acid), Polymer Degradation and Stability 1995; 50(3): 297-304.
- (Babanalbandi, 1996) A. Babanalbandi, D.J.T. Hill, J. H.O'Donnell, P.J. Pomery, An electron spin resonance analysis on  $\gamma$ -irradiated poly(glycolic acid) and its copolymers with lactic acid, Polymer Degradation and Stability 1996; 52(1): 59–66.
- (Badot, 2009) P.M. Badot, G. Crini, E. Guibal, G.A.F. Robert, Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application, Presses universitaires de Franche-Comté, 2009, Besançon, France.
- (Bastioli, 2005) C Bastioli, Ed. Handbook of biodegradable polymers, Rapra technology, 2005.
- (Bastioli, 2005) C. Bastioli Ed., Handbook of biodegradable polymers, Rapra Technology, Ltd, 2005, Shawbury, UK, 303–338.
- (Belbachir, 2010) S. Belbachir, F. Zaïri, G. Ayoub, U. Maschke, M. Naït-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, M. Benguediab, J.M. Lefebvre, Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 2010; 58(2): 241-255.
- (Bellenger, 1995) V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, J. Verdu, Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters, Polymer Degradation and Stability 1995; 49(1): 91-97.

- (Bellenger, 1995) V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, J. Verdu, Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters, *Polymer Degradation and Stability* 1995; 49(1): 91-97.
- (Bereka, 2000) M.M. Berekaa, A. Linos, R. Reichelt, U. Keller, A. Steinbüchel, Effect of pretreatment of rubber material on its biodegradability by various rubber degrading bacteria, *FEMS microbiology letters* 2000; 184(2): 199-206.
- (Berthé, 2010) V. Berthé, L. Ferry, J.C. Bénézet, A. Bergeret, Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 2010; 95(3): 262-269.
- (Berthé, 2010) V. Berthé, A. Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, Poly(L-lactic-acid) photodegradation: effects of prooxidant transition metal complexes, oral communication, *Modification Degradation and Stabilization 2010 Conference*, Athènes (Grèce), 2010.
- (Bettini, 1999) S.H.P. Bettini, J.A.M. Agnelli, Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxyde concentrations on the reaction, *Journal of Applied Polymer Science* 1999; 74(2): 247-255.
- (Bhardwaj, 2007) R. Bhardwaj, A.K. Mohanty, Modification of Brittle Polylactide by Novel Hyperbranched Polymer-Based Nanostructures, *Biomacromolecules* 2007; 8(8): 2476-2484.
- (Bhatia, 2007) A. Bhatia, R.K. Gupta, S.N. Bhattacharya, H.J. Choi, Compatibility of Biodegradable Poly (lactic acid) (PLA) and Poly (butylene succinate) (PBS) Blends for Packaging Application, *Korea Australia Rheology* 2007; 19(3): 125-131.
- (Bikiaris, 1996) D.N. Bikiaris, G.P. Karayannidis GP. Chain extension of polyesters with two new diimidodiepoxides II. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1996; 34(7): 1337-1342.
- (Bittiger, 1970) H. Bittiger, R.H. Marchessault, W.D. Niegisch, Crystal structure of polycaprolactone, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 1970; 26(7): 1923-1927.
- (Bonhomme, 2003) S. Bonhomme, A. Cueur, A.M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G. Scott, Environmental biodegradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability* 2003; 81(3): 441-452.
- (Briassoulis, 2004) D. Briassoulis, A. Aristopoulou, M. Bonora, I. Verlodt, Degradation Characterisation of Agricultural Low-density Polyethylene Films, *Review Article Biosystems Engineering* 2004; 88(2): 131-143.
- (Brown, 1991) R.P. Brown, Survey of status of test methods for accelerated durability testing, *Polymer Testing* 1991; 10(1): 3-30.
- (Brulé, 2007) B. Brulé, T. Fine, J.J. Flat, M. Yasuda, Composite based on polylactic acid and polyamide, having improved impact resistance, its manufacturing process and use, brevet WO 144543, 2007.
- (Byrne, 2009) F. Byrne, P.G. Ward, J. Kennedy, N. Imaz, D. Hughes, Dowling The Effect of Masterbatch Addition on the Mechanical, Thermal, Optical and Surface Properties of Poly(lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment* 2009; 17(1): 28-33.
- (Bucknall, 2009) C.B. Bucknall, D.R. Paul, Notched impact behavior of polymer blends: Part 1: New model for particle size dependence, *Polymer* 2009; 50(12): 5539-5548.
- (Buri, 1985) P. Buri, F. Puisieux, E. Doelker and J.P. Benoit, *Formes pharmaceutiques nouvelles*, TEC&DOC Lavoisier, 1985, France, 44-70.

- (Cai, 1996) H. Cai, V. Dave, R.A. Gross and S.P. McCarthy, Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1996; 34(16): 2701-2708.
- (Calmon-Decriaud, 1998) A. Calmon-Decriaud, V. Bellon-Maurel, F. Silvestre, Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives, dans *Blockcopolymers Polyelectrolytes Biodegradation, Advances in Polymer Science*, Vol. 135, Edt. Springer (Berlin, Allemagne) 1998; 207-226.
- (Carothers, 1932) H. Carothers, L.G. Dorough, F.J. Van Natta, 1932, Studies of polymerization and ring formation X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters, *Journal of American Chemical Society* 1932; 54(2): 761-772.
- (Carthier, 2000) L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz, Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides, *Polymer* 2000; 41(25): 8909-8919.
- (Chambon, 1985) F. Chambon, H.H. Winter, Stopping of crosslinking reaction in a PDMS polymer at the gel point, *Polymer Bulletin* 1985; 13(4): 499-503.
- (Chapet, 2001) M. Chapet, B. Vergnes, *Extrusion - Procédés d'extrusion bivils. Les techniques de l'ingénieur, Rubrique : plastiques et composites. Ref. AM3653*, 2001.
- (Chen, 2003) C.C. Chen, J.Y. Chueh, H. Tseng, H.M. Huang, S.Y. Lee, Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends, *Biomaterials* 2003; 24(7): 1167-1173.
- (Chia, 2008) N.K. Chia, S.S. Venkatraman, F.Y.C. Boey, S. Cadart, J.S.C. Loo, Controlled degradation of multilayered poly(lactide-co-glycolide) films using electron beam irradiation, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2008; 84A(4): 980-987.
- (Choi, 2002) N.S. Choi, C.H. Kim, K.Y. Cho, J.K. Park, Morphology and Hydrolysis of PCL/PLLA Blends Compatibilized with P(LLA-co-CL) or P(LLA-b-CL), *Journal of Applied Polymer Science* 2002; 86(8): 1892-1898.
- (Cicero, 2002) J.A. Cicero, J.R. Dorgan, S.F. Dec, D.M. Knauss, Phosphite stabilization effects on two-step melt-spun fibers of polylactide, *Polymer Degradation and Stability* 2002; 78(1): 95-105.
- (Clariant, 2008) Clariant Masterbatches expands 'green' portfolio, *Additives for Polymers* 2008; 8: 1-2.
- (Clarival, 2003) A.M. Clarival, F. Montfort-Windels, *Les polymères biodégradables. CRIF Centre de recherche collective des secteurs, Belgique*, 2003.
- (Colthup, 1975) N.B. Colthup, L. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, New York (USA), 1975.
- (Commereuc, 1997) Commereuc, S., et al., Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxydes, *Polymer Degradation and Stability* 1997; 57(2): 175-182.
- (Copinet, 2004) A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, Y. Couturier, Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films, *Chemosphere* 2004; 55(5): 763-773.
- (Corre, 2010) Y.M. Corre, A. Maaouz, J. Duchet, J. Reignier, Melt strengthening and tuning of the crystallization behavior of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains, *Polymer Processing Conference 26, Banff, Canada*, 2010.

- (Crescenzi, 1972) V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari, C. Borri, Thermodynamics of fusion of poly- $\epsilon$ -propiolactone and poly- $\epsilon$ -caprolactone. Comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains, *European Polymer Journal* 1972; 8(3): 449-463.
- (Dalai, 2002) S. Dalai, C. Wenxiu, Radiation effects on LDPE/EVA blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2002 ; 86(5): 1296-1302.
- (Daniels, 1990) A.U. Daniels, M.K.O. Chang, K.P. Andriano, J. Heller, Mechanical properties of biodegradable polymers and composites proposed for internal fixation of bone, *Journal of Applied Biomaterials* 1990; 1(1): 57-78.
- (Danisco, 2010) site internet consulté en Juin 2010, disponible sur [www.Danisco.com](http://www.Danisco.com).
- (Davis, 1983) A. Davis, D. Sims, *Weathering of Polymers*, Applied Science, Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, 1983.
- (Day, 1998) M. Day, K. Shaw, D. Cooney, J. Watts, B. Harrigan, Degradable polymers: The role of the degradation environment, *Journal of Environment Polymer Degradation* 1997; 5(3): 137-151.
- (De Jong, 2001) S.J. De Jong, E.R. Arias, D.T.S. Rijkers, C.F. van Nostrum, J.J. Kettenes-van den Bosch, W.E. Hennink, New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus, *Polymer* 2001; 42(7): 2795-802.
- (de Koning, 1994) G.J.M. de Koning, H.M.M. van Bilsen, P.J. Lemstra, W. Hazenberg, B. Witholt, H. Preusting, J.G. van der Galiën, A. Schirmer, D. Jendrossek, A biodegradable rubber by crosslinking poly(hydroxyalkanoate) from *Pseudomonas oleovorans*, *Polymer* 1994; 35(10): 2090-2097.
- (Degallaix, 2007) S. Degallaix, M. Boussuge, B. Ilschner, *Caractérisation expérimentale des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (France), 2007.
- (den Dunnen, 1997) W.F.A. den Dunnen, P.H. Robinson, R. van Wessel, A.J. Pennings, M.B.M. van Leeuwen, J.M. Schakenraad, Long-term evaluation of degradation and foreign-body reaction of subcutaneously implanted poly(d,l-lactide- $\epsilon$ -caprolactone), *Journal of Biomedical Materials Research*, 1997; 36(3): 337-346.
- (Dhavalikar, 2001) R. Dhavalikar, M. Xanthos, Melt modification of PET with reactive glycidyl compounds, Annual technical conference-Society of Plastics Engineers 2001; 59(3): 2677-2682.
- (Doi, 1994) Y. Doi, K. Fukuda, Editors, *Biodegradable plastics and polymers*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1994.
- (Dorgan, 2010) Omnexus.com, PLA properties, consulté en Juin 2010, Source: Prof. John Dorgan, ChE Dept., Colorado School of Mines, disponible sur [www.omnexus.com/tc/biopolymers/article\\_survey\\_195.aspx](http://www.omnexus.com/tc/biopolymers/article_survey_195.aspx).
- (Droscher, 1981) M. Dröschner, F.G. Schmidt, The kinetics of the ester-interchange reaction of poly(ethylene terephthalate), *Polymer Bulletin* 1981; 4(4): 261-266.
- (Droscher, 1982) M. Droscher, Ester interchange in poly(ethylene terephthalate) and related model copolyesters, *Industrial and engineering chemistry product research and development* 1982; 21(1): 126-130.
- (Drumright, 2000) R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, *Polylactic Acid Technology*, *Advanced Materials* 2000; 12(23): 1841-1846.



- (Dufresne, 2008) A. Dufresne, Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, M Belgacem, A Gandini Ed., Chapter 19 - Cellulose-Based Composites and Nanocomposites, 2008, 401-418.
- (Dugas, 1993) J. Dugas, I. Pierrejean, A thermomechanical analyzer with optical detection, Measurement Science and Technology 1993; 4(12): 1341-1345.
- (DuPont, 2007) DuPont extends Biomax PLA modifier line with FDA-compliant grade Plastics, Additives and Compounding 2007; 9(4): 14.
- (Eastmond, 2000) G.C. Eastmond, Poly- $\epsilon$ -caprolactone blends, Biomedical applications & polymer blends, Advances in polymer science 149, Edt. Springer, (Berlin, Allemagne), 1999; 59-224.
- (Edge, 1991) M. Edge, M. Hayes, M. Mohammadian, N.S. Allen, T.S. Jewitt, Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation, Polymer Degradation and Stability 1991; 32(2): 131-153.
- (Edlund, 2003) U. Edlund, A.-C. Albertsson, Polyesters based on diacid monomers, Advanced Drug Delivery Reviews 2003; 55(4): 585–609.
- (El-Rehim, 2004) H.A.A. El-Rehim, E.S.A. Hegazy, A.M. Ali and A. M. Rabie, Synergistic effect of combining UV-sunlight-soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry 2004; 163(3): 547-556.
- (EN-13432, 2000) European Standards, EN-13432, Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation, 2000.
- (Enomoto, 1994) K. Enomoto, M. Ajioka, A. Yamaguchi, Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof, brevet United States Patent 5310865, 1994.
- (Fakirov, 1999) S. Fakirov, Editor. Trans-reactions in condensation polymers. Weinheim: Wiley interscience - VCH Verlag GmbH Editors; 1999.
- (Feuilloley, 2005) P. Feuilloley, et al., Degradation of polyethylene designed for agricultural purposes, Journal of Polymers and the Environment 2005; 13(4): 349-355.
- (Finlay, 2001) J. Finlay, S. Sheppard, S. Tookey, M. J. Hill, P. J. Barham, Unexpectedly high Young's moduli recorded for iPP/HDPE blends, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2001; 39(12): 1404-1414.
- (Fischer, 1973) E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, Colloid Polymer Science 1973; 251(11): 980-990.
- (Fischera, 2004) J.J. Fischera, Y. Aoyagia, M. Enokia, Y. Doi, T. Iwata, Mechanical properties and enzymatic degradation of poly([R]-3-hydroxybutyrate-co-[R]-3-hydroxyhexanoate) uniaxially cold-drawn films, Polymer Degradation and Stability 2004; 83(3): 453–460.
- (Flory, 1945) P.J. Flory, Tensile strength in relation to molecular weight of high polymers, Journal of American Chemical Society 1945; 67(11): 2048-2050.
- (Friederich von, 1997) B. von Friederich, G. Roxando, G. Achim, Erosion of biodegradable block copolymers made of poly(d,l-lactic acid) and poly(ethylene glycol), Biomaterials 1997; 18(24): 1599–1607.
- (Fukuda, 2002) N. Fukuda, H. Tsujib, Y. Ohnishi, Physical properties and enzymatic hydrolysis of poly(l-lactide)–CaCO<sub>3</sub> composites, Polymer Degradation and Stability 2002; 78(1): 119–127.

- (Fukuzaki, 1989) H. Fukuzaki, M. Yoshida, M. Asano, Kumakura M. Synthesis of copoly(d,l-lactic acid) with relatively low molecular weight and in vitro degradation, *European Polymer Journal* 1989; 25(1): 1019–26.
- (Fukushima, 2010) *Biomacromolecules*, 2010; 11 (11): 2919-2926.
- (Gardette, 2011) Gardette M., Thérias S., Gardette J.L., Murariu M., Dubois P. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96(4): 616-623.
- (Gajria, 1996) A.M. Gajria, S.P. McCarthy, Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate), *Polymer* 1996; 37(3): 437-444.
- (Garozzo, 1986) D. Garozzo, M. Giuffrida, G. Montaudo, Primary thermal decomposition processes in aliphatic polyesters investigated by chemical ionization mass spectrometry, *Macromolecules* 1986; 19(6): 1643-1649.
- (Gautier, 2000) L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, J. Verdu, Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix, *Polymer* 2000; 41(7): 2481-2490.
- (Göpferich, 1996-a) A. Göpferich, Polymer degradation and erosion: mechanisms and applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 1996; 42(1): 1–11.
- (Göpferich, 1996-b) A. Göpferich, Mechanisms of polymer degradation and erosion, *Biomaterials* 1996; 17(2): 103–114.
- (Gordon, 1989) Gordon, M. H. and R. Macrae *Instrumental analysis in the biological sciences*, Blackie & Son Ltd. 1989.
- (Grenier-Loustalot, 1996) M-F. Grenier-Loustalot, Caractérisation des polymères par RMN, *Les techniques de l'ingénieur*, Rubrique : techniques d'analyse. Ref. PE3764, 1996.
- (Grijpma, 1991) D.W. Grijpma, A.J. Pennings, Polymerization temperature effects on the properties of L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone copolymers, *Polymer Bulletin* 1991; 25(3): 335-341.
- (Grizzi, 1995) I. Grizzi, H. Garreau, S. Li, M. Vert, Hydrolytic degradation of devices based on poly[m-lactic acid] size dependence, *Biomaterials* 1995; 16(4): 305-311.
- (Grossman, 1994) D. Grossman, Errors Caused by Using Joules to Time Laboratory and Outdoor Exposure Tests, *Accelerated and Outdoor Durability Testing of Organic Materials*, D. Grossman, W.D. Ketola, Editors, ASTM publication, STP1202, Chapitre 4, (Philadelphia, USA) 1994; 68-87.
- (Gugumus, 1985) F. Gugumus, *Symposium on Polymer Stabilization and Degradation: Problems, Techniques and Applications*, Manchester, 1985.
- (Gupta, 1982) M.C. Gupta, V.G. Deshmukh, Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid Part II: Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating, *Colloid and polymer Science* 1982; 260(5): 514-517.
- (Ha, 1997) J.H. Ha, S.H. Kim, S.Y. Han, Y.K. Sung, Y.M. Lee, I.K. Kang, C.S. Cho, Albumin release from bioerodible hydrogels based on semi-interpenetrating polymer networks composed of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(ethylene glycol) macromer, *Journal of Controlled Release* 1997; 49(2-3): 253–262.
- (Haillant, 2006) O. Haillant, J. Lemaire, Natural and artificial photo-aging of non-stabilized and pigmented, hindered-amine stabilized propylene–ethylene copolymers, *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91(11): 2748-2760.

- (Hakkarainen, 2000) M. Hakkarainen, S. Karlsson, A.C. Albertsson, Rapid (bio)degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms low molecular weight products and matrix changes, *Polymer* 2000; 41(7): 2331–2338.
- (Hakkarainen, 2002) M. Hakkarainen, Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products, *Advances in Polymer Science* 2002; 38(157): 113-138.
- (Han, 1975) C.D. Han, Y.W. Kim, Dispersed Two-Phase Flow of Viscoelastic Polymeric Melts in a Circular Tube, *Transactions of the society of Rheology* 1975; 19(2): 245-269.
- (Harada, 2007) M. Harada, T. Ohya, K. Iida, H. Hayashi, K. Hirano, H. Fukuda, Increased impact strength of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blend composites by using isocyanate as a reactive processing agent, *Journal of Applied Polymer Science* 2007; 106(3): 1813–1820.
- (Hartmann, 1998) H. Hartmann, High molecular weight polylactic acid polymers, in *Biopolymers from Renewable Resources*, Ed.: Kaplan D.L., 1st edition, Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, 1998; 367 – 411.
- (He, 2004) A. He, C.C. Han, G. Yang, Preparation and characterization of PLLA/P(CL-b-LLA) blends by an in situ ring-opening polymerization, *Polymer* 2004; 45(24): 8231–8237.
- (Heisey, 1995) R.M. Heisey, S. Papadatos, Isolation of microorganisms able to metabolise purified natural rubber, *Applied and Environmental Microbiology* 1995; 61(8): 3092-3097.
- (Hesselmans, 2006) L.C.J. Hesselmans, A.J. Derksen, J.A.M. van den Goorbergh, Polycarbodiimide crosslinkers, *Progress in Organic Coating* 2006; 55(2):142–8.
- (Hirata, 2008) M. Hirata, Y. Kimura, Thermomechanical properties of stereoblock poly(lactic acid)s with different PLLA/PDLA block compositions *Polymer* 2008; 49(11): 2656-2661.
- (Hirosmatsu, 2000) K. Hirosmatsu, Y. Yakabe, K. Katagiri, T. Nishihara, Prediction for biodegradability of chemicals by an empirical flowchart, *Chemosphere* 2000; 41(11): 1749-1754.
- (Ho, 1999-a) K.L.G. Ho, A.L. Pometto, P.N. Hinz, Effects of Temperature and Relative Humidity on Polylactic Acid Plastic Degradation, *Journal of Polymers and the Environment* 1999; 7(2): 83-92.
- (Ho, 1999-b) K.L.G. Ho, A.L. Pometto, Effects of Electron-Beam Irradiation and Ultraviolet Light (365 nm) on Polylactic Acid Plastic Films. *Journal of Environmental Polymer Degradation* 1999; 7(2): 93-100.
- (Hoffman, 1976) J.D. Hoffman, G.T. Davis, I. Lauritzen, The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. N.B. Hannay, Editor. *Treatise on solid state chemistry*, vol. 3. Plenum Press, New York (USA) 1976, (Chapter 7).
- (Hollinger, 1995) J.O. Hollinger, Editor, *Biomedical applications of synthetic biodegradable polymers*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1995.
- (Holm, 2006) V.K. Holm, S. Ndoni, J. Risbo, The Stability of Poly(lactic acid) Packaging Films as Influenced by Humidity and Temperature, *Journal of food science* 2006; 71(2): 40-44.
- (Huang, 1998) J.Huang, M.S. Lisowski, J. Runt, E.S. Hall, R.T. Kean, N. Buehler, J. S. Lin, Crystallization and Microstructure of Poly(l-lactide-co-meso-lactide) Copolymers, *Macromolecules* 1998; 31(8), 2593-2599.
- (Huang, 2006) M.H. Huang, S. Li, D.W. Hutmacher, J. Coudane, M. Vert, Degradation Characteristics of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-Based Copolymers and Blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2006; 102(2): 1681–1687.

- (Huang, 2006) M.H. Huang, S. Li, D.W. Hutmacher, J. Coudane, M. Vert, Degradation Characteristics of Poly(E-caprolactone)-Based Copolymers and Blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2006; 102(2): 1681-1687.
- (Hugues, 2007) P.A. Hughes, M.L. Becraft, S. Opusko, Polymeric blend comprising polylactic acid, brevet WO 127303, 2007.
- (Hurrell, 2002) S. Hurrell, R.E. Cameron, The effect of initial polymer morphology on the degradation and drug release from polyglycolide, *Biomaterials* 2002; 23(2): 2401–2409.
- (Iannace, 1994) S. Iannace, Poly(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)/Poly-L-lactide blends: Thermal and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science* 1994; 54(10): 1525-1535.
- (Ikada, 1992) E. Ikada, Y. Takeuchi, M. Ashida, Possibility of poly(lactic acid) as a photodegradable polymer, *Kobunshi ronbunshu*, 1992; 49(6) 527-533.
- (Ikada, 1997) E. Ikada, Photo- and Bio-degradable Polyesters. Photodegradation Behaviors of Aliphatic Polyesters, *Journal of Photopolymer Science and Technology* 1997; 10(2): 265-270.
- (Ikada, 1999) E. Ikada, Relationship between Photodegradability and Biodegradability of Some Aliphatic Polyesters, *Journal of Photopolymer Science and Technology* 1999; 12(2): 251-256.
- (Ikada, 2000) Y. Ikada, H. Tsuji, Biodegradable polyesters for medical and ecological applications, *Macromolecular Rapid Communications* 2000; 21(3): 117-132.
- (INERIS, 2010) Institut national de l'environnement industriel et des risques, site internet consulté en Juin 2010, disponible sur : [http://aida.ineris.fr/bref/bref\\_anglais/tan\\_bref\\_0203.pdf](http://aida.ineris.fr/bref/bref_anglais/tan_bref_0203.pdf).
- (ISO, 1997) International Standard Organization, Norme internationale ISO-846, Plastiques - Evaluation de l'action des micro-organismes, 1997.
- (ISO, 1999) International Standard Organization, Norme internationale ISO-14855, Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré, 1999.
- (ISO, 2004) International Standard Organization, Norme internationale ISO-14852, Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré, 2004.
- (Iwata, 1998) H. Iwata, Y. Doi, Morphology and Enzymatic Degradation of Poly(l-lactic acid) Single Crystals, *Macromolecules* 1998; 31(8): 2461-2467.
- (Jacobsen, 1999) S. Jacobsen, H.G. Fritz, Plasticizing Polylactide-The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties, *Polymer Engineering and Science* 1999; 39(7): 1303-1310.
- (Jadhav, 1994) B.S. Jadhav, D.C Tunc, In: Gebelein C, Carraher C, editors. *Biotechnology and bioactive polymers*, Plenum Press, New York (USA), 1994; 169-182.
- (Jakubowicz, 2003) I. Jakubowicz, Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE), *Polymer Degradation and Stability* 2003; 80(1): 39-43.
- (Jamshidi, 1986) K. Jamshidi, S.H Hyon, T. Nakamura, Y. Ikada, Y. Shimizu, T. Teramatsu, In: Christel P, Meunier A, Lee AJC, editors. *Biological and biomedical performance of biomaterials*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, the Nedeerlands, 1986; 227-245.
- (Jamshidi, 1998) K. Jamshidi, S.H. Hyon, Y. Ikada, Thermal characterization of polylactides, *Polymer* 1998; 29(12): 2229-2234.

- (Janokar, 2007) A.V. Janorkar, A.T. Metters, D.E. Hirt, Degradation of poly(L-lactide) films under ultraviolet-induced photografting and sterilization conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007; 106(2): 1042–1047.
- (Jendrossek, 1997) D. Jendrossek, G. Tomasi, R.M. Kroppenstedt, Bacterial degradation of natural rubber: a privilege of actinomycetes, *FEMS Microbiology letters* 1997; 150(2): 179-188.
- (Jiang, 2006) L. Jiang, M.P. Wolcott, J. Zhang, Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends, *Biomacromolecules* 2006; 7(1): 199-207.
- (Jin, 1999) D. Jin, J. Chen, S. Lun, Production of poly(hydroxyalkanoate) by a composite anaerobic acidification–fermentation system, *Process biochemistry* 1999; 34(8): 829-833.
- (Jin, 2000) H.J. Jin, I.J. Chin, M.N. Kim, S.H. Kim, J.S. Yoon, Blending of poly(L-lactic acid) with poly(cis-1,4-isoprene) *European Polymer Journal* 2000; 36(1): 165-169.
- (Jin, 2002) F. Jin, S.H. Hyon, H. Iwata, S. Tsutsumi, Crosslinking of Poly(l-lactide) by gamma-Irradiation, *Macromolecular Rapid Communication* 2002; 23(15): 909–912.
- (John, 2002) J. John, R. Mani, M. Bhattacharya, Evaluation of compatibility and properties of biodegradable polyester blends, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2002; 40(12): 2003-2014.
- (Jonhson, 1993) K.E. Johnson, A.L. Pometto, Z.L. Nikolov, Degradation of Degradable Starch-Polyethylene Plastics in a Compost Environment, *Applied Environmental Microbiology* 1993; 59(4): 1155-1161.
- (Joziasse, 1998) C.A.P. Joziasse, D.W. Grijpma, J.E. Bergsma, F.W. Cordewener, R.R.M. Bos, A.J. Pennings, The influence of morphology on the (hydrolytic degradation of as-polymerized and hot-drawn poly(L-lactide), *Colloid Polymer Science* 1998; 276(11): 968-975.
- (Kaplan, 1998) Kaplan DL, Ed. *Biopolymers from renewable resources*, Springer Verlag; Berlin (Allemagne), 1998; 367-411.
- (Karlsson, 1997) S. Karlsson, M. Hakkarainen, A.C. Albertsson, Dicarboxylic acids and ketoacids formed in degradable polyethylenes by zip depolymerization through a cyclic transition state, *Macromolecules* 1997; 30(25): 7721-7728.
- (Kausch, 2001) H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques, principes de mise en œuvre*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (Suisse), Chapitre 9, 2001.
- (Kawai, 1995) F. Kawai, Breakdown of plastics and polymers by microorganisms, *Advances in biochemical engineering Biotechnology*, 1995; Vol. 52, managing editor: A. Fiechter, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (Allemagne), 151-194.
- (Kharas, 1994) G.B. Kharas, F. Sanchez-Riera, D.K. Severson, In: Mobley DP, editor. *Plastics from microbe*. Hanser Publishers, New York (USA), 1994; 93–137.
- (Kim, 2000) C.H. Kim, K.Y. Cho, E.J. Choi, J.K. Park, Effect of P(LLA-co-CL) on the Compatibility and Crystallization Behavior of PCL/PLLA Blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2000; 77(1): 226–231.
- (Kim, 2001) K.S. Kim, Crystallization behavior and mechanical properties of poly(ethylene oxide)/poly(L-lactide)/poly(vinyl acetate) blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2001; 82(14): 3618-3626.

- (Kim, 2002) K.W. Kim, S.I. Woo, Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(L-lactic acid) by Direct Polycondensation, *Macromolecular Chemistry and physics* 2002; 203(15): 2245-2250.
- (Kim, 2003), D.Y. Kim, Y.H. Rhee, Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi, *Applied microbiology and biotechnology* 2003; 61(4): 300-308.
- (Kister, 1998) G. Kister, G. Cassanas, M. Vert, Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s, *Polymer* 1998; 39(2) : 267-273.
- (Kleine , 1959) J. Kleine, H.H. Kleine, Über hochmolekulare, insbesondere optisch aktive polyester der milchsäure, ein beitrag zur stereochemie makromolekularer verbindungen, *die Makromolekulare chemie* 1959; 30(1): 23-28.
- (Klimov, 2005) E.S. Klimov, O.A. Davydova, Role of oxygen in generation of active radicals in the initiating system benzoin ether-n',n'-tertamethyl-p-phenylenediamine, *Theoretical and Experimental Chemistry* 2005; 41(1): 64-66.
- (Knill, 1998) C.J. Knill, Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers, A.H. Kuptsov and G.N. Zhizhin Ed. (Springer, Netherlands) *Bioseparation* 1998; 7(10), Chapitre 2.
- (Kockott, 1989) D. Kockott, Natural and artificial weathering of polymers, *Polymer Degradation and Stability* 1989; 25(2-4): 181-208.
- (Kodama, 2007) Y. Kodama, L.D.B. Machado, C. Giovedi, K. Nakayama, Gamma radiation effect on structural properties of PLLA/PCL blends, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2007; 265(1): 294-299.
- (Komatsuka , 2009) T. Komatsuka, K. Nagai, Temperature Dependence on Gas Permeability and Permselectivity of Poly(lactic acid) Blend Membranes, *Polymer Journal* 2009; 41(5): 455-458.
- (Kopinke, 1996) F.D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen, Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid), *Polymer Degradation and Stability* 1996; 53(3): 329-342.
- (Kopinke, 1997) F.D. Kopinke, K. Mackenzie, Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly( $\beta$ -hydroxybutyric acid), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1997; 40-41: 43-53.
- (Koutny, 2006) M. Koutny, M. Sancelme, C. Dabin, N. Pichon, A.M. Delort, J. Lemaire, Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives, *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91(7): 1495–1503.
- (Kowalski, 1998) A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, Polymerization of L,L-Lactide Initiated by Aluminum Isopropoxide Trimer or Tetramer, *Macromolecules* 1998; 31(7): 2114-2122.
- (Krast, 2006) D. Krast, Y. Yang, Molecular modeling study of the resistance of PLA to hydrolysis based on the blending of PLLA and PDLA, *Polymer* 2006; 47(13): 4845–4850.
- (Krawczak, 1999) P. Krawczak, Essais mécaniques des plastiques caractéristiques instantanées, *Les techniques de l'ingénieur, Rubrique : essais normalisés des plastiques. Ref. AM3510*, 1999.
- (Kricheldorf, 1987) H.R. Kricheldorf, I. Kreiser, Polylactones. 13. Transesterification of Poly(L-Lactide) with Poly(Glycolide), Poly( $\beta$ -Propio-Lactone), and Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) *Journal of Macromolecular Science, Part A, Chemistry* 1987; A24: 1345-1356.

- (Kricheldorf, 1995) H. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Boettcher, Polylactones: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study, *Polymer* 1995; 36(6): 1253-1259.
- (Kugler, 1987) J. Kugler, J.W. Gilmer, D. Wiswe, H.G. Zachmann, K. Hahn, E.W. Fischer, Study of transesterification in poly(ethylene terephthalate) by small-angle neutron scattering, *Macromolecules* 1987; 20(5): 1116-1119.
- (Kulinski, 2005) Z. Kulinski, E. Piorkowska, Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide), *Polymer* 2005; 46(23): 10290–10300.
- (Kulsherestha, 2005) V.V. Kulsherestha, K. Awasthi, N.K. Acharya, M. Singh, Y.K. Vijay, Effect of temperature and  $\gamma$ -irradiation on gas permeability for polymeric membrane, *Bulletin of Material Science* 2005; 28(7): 643-646.
- (Kumar, 2000) G. Kumar, J.F. Bristow, P.J. Smith, G.F. Payne, Enzymatic gelation of the natural polymer chitosan, *Polymer* 2000; 41(6): 2157-2168.
- (Kylmä, 1997) J. Kylmä, M. Häröken, J.V. Seppälä, 1997, The modification of lactic acid based poly(ester-urethane) by copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science* 1997; 63(13), 1865-1872.
- (Labrecque, 1997) L.V. Labrecque, R.A. Kumar, V. Dave, R.A. Gross, S.P. McCarthy, Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science* 1997; 66(8): 1507-1513.
- (Laurenson 1979) P. Laurenson, J. Quemner, G. Roche, R. Arnaud, J. Lemaire, Photovieillissement et environnement. Nouveau dispositif de photovieillissement accéléré et élaboration d'isolants de couleurs photostables, *Revue Générale d'Electricité* 1979; 88: 685-689.
- (Le Duigou, 2009) A. Le Duigou, P. Davies, C. Baley, Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites, *Polymer Degradation and Stability* 2009; 94(7): 1151-1162.
- (Lee, 2002) S.R. Lee, H.M. Park, H. Lim, T. Kang, X. Li, W.J. Cho, C.S. Ha, Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites, *Polymer* 2002; 43(8): 2495–500.
- (Lee, 2005) C.M. Lee, E.S. Kim, J.S. Yoon, Reactive blending of poly(l-lactic acid) with poly(ethylene-co-vinyl alcohol), *Journal of Applied Polymer Science* 2005; 98(2): 886–890.
- (Lee, 2006) S.H. Lee, S. Wang, Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent, *Composites* 2006; Part A 37: 80–91.
- (Lemaire, 1981) J. Lemaire, R. Arnaud, J.L. Gardette, *Revue Générale des caoutchoucs et du plastique*, 1981, 87, p 613
- (Lemaire, 2010) J. Lemaire, Training course on polymer durability, Clermont Ferrand, 2010.
- (Lenz, 1993) R.W. Lenz, Biodegradable Polymers, *Advances in Polymer Science* 1993; 107: 1-40.
- (Li, 1990) S. Li, H. Garreau, M. Vert, Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly( $\alpha$ -hydroxy acids) in aqueous media, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1990; 1(4): 198-206.
- (Li, 1994) S. Li, M. Vert, Morphological Changes Resulting from the Hydrolytic Degradation of Stereocopolymers Derived from L- and DL-Lactides, *Macromolecules* 1994; 27(11): 3107-3110.
- (Li, 1996) S.M. Li, J.L. Espartero, P. Foch, M. Vert, Structural characterization and hydrolytic degradation of a Zn metal initiated copolymer of l-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone, *Journal of Biomaterials Science* 1996; 8(3): 165–186.

- (Li, 1999) S. Li, Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids, *Journal of Biomedical Materials Research* 1999; 48(3): 342-353.
- (Li, 2000) S. Li, M. Tenon, H. Garreau, C. Braud, M. Vert, Enzymatic degradation of stereocopolymers derived from L, D,L and meso-lactides, *M. Polymer Degradation and Stability* 2000; 67(1): 85-90.
- (Li, 2001) S. Li, A. Girard, H. Garreau, M. Vert, Enzymatic degradation of polylactide stereocopolymers with predominant d-lactyl contents, *Polymer Degradation and Stability* 2001; 71(1): 61-67.
- (Linos, 2000) A. Linos, M.M. Berekaa, R. Reichelt, U. Keller, J. Schmitt, H.C. Flemming, R.M. Kroppenstedt, A. Steinbüchel, Biodegradation of cis-1,4-polyisoprene rubbers by distinct actinomycetes : microbial strategies and detailed surface analysis, *Applied and Environmental Microbiology* 2000; 66(4): 1639-1645.
- (Liu, 2005) T.Y. Liu, W.C. Lin, M.C. Yang, S.Y. Chen, Miscibility, thermal characterization and crystallization of poly(L-lactide) and poly(tetramethylene adipate-co-terephthalate) blend membranes *Polymer* 2005; 46(26): 12586–12594.
- (Ljungberg, 2002) N. Ljungberg, B. Wesslen, The Effects of Plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid), *Journal of Applied Polymer Science* 2002; 86(5): 1227–1234.
- (Ljungberg, 2003-a) N. Ljungberg, T. Andersson, B. Wesslen, Film Extrusion and Film Weldability of Poly(lactic acid) Plasticized with Triacetone and Tributyl Citrate, *Journal of Applied Polymer Science* 2003; 88(14): 3239–3247.
- (Ljungberg, 2003-b) N. Ljungberg, B. Wesslén, Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly (lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging, *Polymer* 2003; 44(25): 7679–7688.
- (Ljungberg, 2005) N. Ljungberg, D. Colombini, B. Wesslen, Plasticization of Poly(lactic acid) with Oligomeric Malonate Esteramides: Dynamic Mechanical and Thermal Film Properties, *Journal of Applied Polymer Science* 2002; 96(4): 992–1002.
- (Loo, 2005) S.C.J. Loo, C.P. Ooi, Y.C.F. Boey, Influence of electron beam radiation on the hydrolytic degradation behaviour of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA), *Biomaterials* 2005; 26(18): 3809-3817.
- (Loo, 2006) S.C.J. Loo, H.T. Tan, C.P. Ooi, Y.C.F. Boey, Hydrolytic degradation of electron beam irradiated high molecular weight and non-irradiated moderate molecular weight PLLA, *Acta Biomaterialia* 2006; 2(3): 287-296.
- (Loo, 2008) S.C.J. Loo, W.L.J. Tan, S.M. Khoa, N.K. Chia, S. Venkatraman, F. Boey, Hydrolytic degradation characteristics of irradiated multi-layered PLGA films, *International Journal of Pharmaceutics* 2008; 360(1-2): 228-230.
- (Lopez-Rodriguez, 2006) N. Lopez-Rodriguez, A. Lopez-Arraiza, E. Meaurio, J.R. Sarasua Crystallization, Morphology, and Mechanical Behavior of Polylactide/Poly(E-caprolactone) Blends, *Polymer Engineering Science* 2006; 46(9): 1299-1308.
- (Lu, 1996) M. Lu, H. Keskkula, D.R. Paul, Toughening of nylon 6 with core-shell impact modifiers: Effect of matrix molecular weight, *Journal of Applied Polymer Science* 1996; 59(9): 1467–1477.
- (Lu, 2006) L. Yu, K. Dean, L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources, *Prog. Polymer Science* 2006; 31(6): 576-602.
- (Ma, 2006) X. Ma, J. Yu, N. Wang, Compatibility Characterization of Poly(lactic acid)/Poly(propylene carbonate) Blends, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2006; 44(1): 94–101.



- (MacDonald, 1991) W.A. MacDonald, A.D.W. McLenaghan, G. McLean, R.W. Richards, S.M. King, A neutron scattering investigation of the transesterification of a main-chain aromatic polyester, *Macromolecules* 1991; 24(23): 6164-6167.
- (MacDonald, 1998) R.T. MacDonald, S.P. McCarthy, R.A. Gross, Enzymatic Degradability of Poly(lactide): Effects of Chain Stereochemistry and Material Crystallinity, *Macromolecules* 1996; 29(23): 7356-7361.
- (Maglio, 1999) G. Maglio, A. Migliozi, R. Palumbo, B. Immirzi, M. Grazia Volpe, Compatibilized poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(L-lactide) blends for biomedical uses, *Macromolecular Rapid Communication* 1999; 20(4): 236–238.
- (Maglio, 2004) G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozi, G. Groeninckx, Immiscible Poly(L-lactide)/Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Blends: Influence of the Addition of a Poly(L-lactide)-Poly(oxyethylene) Block Copolymer on Thermal Behavior and Morphology, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2004; 205(7): 946–950.
- (Maiti, 2003) P. Maiti, C. Batt, E. Giannelis, Renewable plastics: synthesis and properties of PHB nanocomposites, *Polymeric Materials: Science and Engineering* 2003; 88(12): 58–59.
- (Maréchal, 1993) E. Maréchal, J.P. Mercier, *Traité des matériaux - Volume 13 - Chimie des polymères, Synthèses, réactions, dégradations*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (France), 1993; 35-40.
- (Marks, 1978) G.C. Marks, G. Butters, Techniques for Predicting the Weathering Performance of Rigid PVC, *Journal of Macromolecular Science* 1978; A12: 569-586.
- (Martens, 2003) S. Martens, J. Knott, C.A. Seitz, L. Janvari, S.N. Yu, G. Forkmann, Impact of biochemical pre-studies on specific metabolic engineering strategies of flavonoid biosynthesis in plant tissues, *Biochemical Engineering Journal* 2003; 14(3): 227-235.
- (Martin, 2001) O. Martin, L. Averous, PLA plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer* 2001; 42(14): 6209–6219.
- (Martinez-Barrera, 2004) G. Martínez-Barrera, H. López, V. M. Castaño, R. Rodríguez, Studies on the rubber phase stability in gamma irradiated polystyrene-SBR blends by using FT-IR and Raman spectroscopy, *Radiation Physics and Chemistry* 2004; 69(2): 155-162.
- (Martinovitch, 1967) R.J. Martinovich, G.R. Hill, Practical approach to the study of polyolefm weatherability, *Applied Polymer Symposia* 1967; 4: 141-154.
- (Maudit, 1996) J. Mauduit, E. Perouse, M. Vert, Hydrolytic degradation of films prepared from blends of high and low molecular weight poly(DL-lactic acid)s, *Journal of Biomedical Material Research* 1996; 30(2): 201–207.
- (Maziad, 2007) N.A. Maziad, M.M. Hassan, Study of some properties of waste LDPE/waste butyl rubber blends using different compatibilizing agents and gamma irradiation, *Journal of Applied Polymer Science* 2007; 106(6): 4157-4163.
- (Mc Mahon, 1959) W. Mc Mahon, H.A. Birdsall, G.A. Johnson, C.J. Camilli, *Journal of chemical and engineering data* 1959; 4(1): 57-79.

- (McAlea, 1986) K.P. McAlea, J.M. Schultz, K.H. Gardner, G.D. Wignall, Ester interchange reactions in poly(ethylene terephthalate): observation using small angle neutron scattering, *Polymer* 1986; 27(10): 1581-1584.
- (McCarthy, 1999-a) S.P. McCarthy, R.A. Gross, W. Ma, Polylactic Acid Based Blends, brevet United States Patent 5883199, 1999.
- (McCarthy, 1999-b) S.P. McCarthy, Advances in properties and biodegradability of co-continuous, immiscible, biodegradable, polymer blends, *Macromolecular Symposia* 1999; 144(12): 63-72.
- (McNeeil, 1985) I.C. McNeeil, H.A. Leiper, Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer, *Polymer Degradation and Stability* 1985; 11(5): 309-326.
- (Meaurio, 2005) E. Meaurio, E. Zuza, J.R. Sarasua, Miscibility and Specific Interactions in Blends of Poly(L-Lactide) with Poly(Vinylphenol), *Macromolecules* 2005; 38(4): 1207-1215.
- (Migliaresi, 1994) C. Migliaresi, L. Fambri, D. Cohn, A study on the in vitro degradation of poly(lactic acid), *Journal of Biomaterial Science Polymer Edition* 1994; 5(6): 591–606.
- (Mihai, 2010) M. Mihai, M.A. Huneault, B.D. Favis, Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid), *Polymer Engineering and Science* 2010; 50(3), 629-642.
- (Milicevic, 2005) D. Milicevic, S. Trifunovic, J. Dojcilovic, N. Ignjatovic, E. Suljovrujic, The influence of gamma radiation on the molecular weight and glass transition of PLLA and HAp/PLLA nanocomposite, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2010; 268(17-18): 2744-2749.
- (Mitomo, 2005) H. Mitomo, A. Kaneda, T. Minh Quynh, N. Nagasawa, F. Yoshii, Improvement of heat stability of poly(L-lactic acid) by radiation-induced crosslinking, *Polymer* 2005; 46(13): 4695–4703.
- (Mohd-Adnan, 2008) A.F Mohd-Adnan, H. Nishida, Y. Shirai, Evaluation of kinetics parameters for poly(L-lactic acid) hydrolysis under high-pressure steam, *Polymer Degradation and Stability* 2008; 93(6): 1053–1058.
- (Müller, 2004) R.J. Müller, Chapitre 12-Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing, General aspects and special applications, *Biopolymers*; 10, Editor: Alexander Steinbüchel, Wiley-VCH, (USA) 2004; 365-374.
- (Murariu, 2007) M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, P. Degée, M. Alexandre, P. Dubois, Polylactide compositions. Part 1: Effect of filler content and size on mechanical properties of PLA/calcium sulfate composites, *Polymer* 2007; 48(9): 2613-2618.
- (Murariu, 2008) M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, E. Duquesne, L. Bonnaud, Ph. Dubois, Polylactide (PLA) and Highly Filled PLA - Calcium Sulfate Composites with Improved Impact Properties, *Macromolecular Symposia* 2008; 272(1): 1-12.
- (Nagasawa, 2005) N. Nagasawa, A. Kaneda, S. Kanazawa, T. Yagi, H. Mitomo, F. Yoshii, M. Tamada, Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2005; 236(1-4): 611-616.
- (Nagata, 1998) F. Nagata, W. Okano, N. Sakai and N. Tsutsumi. Separation and enzymatic degradation of blend films of poly(L-lactic acid) and cellulose, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 1998; 36(11): 1861-1864.

- (Nakafuku, 1993) C. Nakafuku, M. Sakoda, Melting and Crystallization of Poly(L-lactic acid) and Poly(ethylene oxide) Binary Mixture, *Polymer Journal* 1993; 25(9): 909-917.
- (Nakafuku, 1996) C. Nakafuku, Effects of Molecular Weight on the Melting and Crystallization of Poly(L-lactic acid) in a Mixture with Poly(ethylene oxide), *Polymer Journal* 1996; 28(7): 568-575.
- (Nakamiya, 1997) K. Nakamiya, T.S.G. Ooi, S. Kinoshita, Enzymatic degradation of polystyrene by hydroquinone peroxidase of *Azotobacter beijerinckii* HM121, *Journal of fermentation and bioengineering* 1997; 84(5): 480-482.
- (Nakamura, 1989) T. Nakamura, S. Hitomi, S. Watanabe, Y. Shimizu, K. Jamshidi, S.H. Hyon, Y. Ikada, Bioabsorption of polylactides with different molecular properties, *Journal of Biomedical Materials Research* 1989; 23(10): 1115–1130.
- (Nangeroni, 2009) J.D. Nangeroni, J.R. Randall, Extruded foams made with polylactides that have high molecular weights and high intrinsic viscosities, brevet WO 134688, 2009.
- (Nature Works, 2010) site internet de Nature Works, <http://www.natureworkslc.com/Product-And-Applications.aspx>, consulté en Mars 2010.
- (Natureworks, 2010) [www.Natureworks.com](http://www.natureworkslc.com/~media/files/toughened-pla-technology-focus-pdf.ashx) site internet consulté en Juin 2010, disponible sur : <http://www.natureworkslc.com/~media/files/toughened-pla-technology-focus-pdf.ashx>.
- (Nieuwenhuis, 1992) J. Nieuwenhuis, Synthesis of polylactides, polyglycolides and their copolymers *Clinical materials* 1992; 10(1-2): 59-67.
- (Nijenhuis, 1996) A.J. Nijenhuis, E. Colstee, D.W. Grijpma, A.J. Pennings, High molecular weight poly(-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties, *Polymer* 1996; 37(26): 5849-5857.
- (Nishida, 2003) H. Nishida, T. Mori, S. Hoshihara, Y. Fan, Y. Shirai, T. Endo, Effect of tin on poly(l-lactic acid) pyrolysis *Polymer Degradation and Stability* 2003; 81: 515–523.
- (Noda, 2004) I. Noda, M.M. Satkowsky, A.E. Dowrey, C. Marcott, Polymer alloys of Nodax copolymers and poly(lactic acid), *International Conference on Bio-Based Polymers No1, Saitama, JAPON* (12/11/2003) 2004; 4(3): 269-275.
- (Noh, 2008) J. Noh, Bio-degradable PVC Laminated Fabric for Banner, brevet United States Patent Application 20100120307, 2008
- (Nugroho, 2001) P. Nugroho, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, Degradation of P(L)LA by gamma ray irradiation, *Polymer Degradation and Stability* 2001; 72(2): 337-343.
- (Ohkoshi, 2000) I. Ohkoshi, H. Abe, Y. Doi, Miscibility and solid-state structures for blends of poly[(S)-lactide] with atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate], *Polymer* 2000; 41(15): 5985–5992.
- (Okamura, 2002) A. Okamura, T. Hirai, M. Tanihara, T. Yamaoka, Synthesis and properties of novel biodegradable polyamides containing  $\alpha$ -amino acids, *Polymer* 2002; 43(12): 3549-3554.
- (Ortyl, 2002) E. Ortyl, R. Janik, S. Kucharski, Methylacrylate polymers with photochromic side chains containing heterocyclic sulfonamide substituted azobenzene, *European Polymer Journal* 2002; 38(9): 1871-1879.
- (Osawa, 2001) S. Osawa, T. Kidono, T. Ogawa, T. Tsukegi, Effects of sunshine duration and precipitation on the degradation rate of poly(L-lactic acid). *Materiaru Raifu Gakkaishi*, 2001; 13(2): 73-78.

- (Oshinski 1996) A.J. Oshinski, H. Keskkula, D.R. Paul, The effect of polyamide end-group configuration on morphology and toughness of blends with maleated elastomers, *Journal of Applied Polymer Science* 1996; 61(4): 623-640.
- (Papageorgiou, 2005) G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study, *Polymer* 2005; 46(26): 12081-12092.
- (Park, 1992) T.G. Park, S. Cohen, R. Langer, 1992, Poly(L-lactic acid)/Pluronic blends: characterization of phase separation behavior, degradation, and morphology and use as protein-releasing matrixes, *Macromolecules* 1992; 25(1): 116-122.
- (Park, 2004) H.M. Park, M. Misra, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, "Green" Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay: Effect of Eco-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer, *Biomacromolecules* 2004; 5(6): 2281-2288.
- (Paul, 2003) M.A. Paul, M. Alexandre, P. Degée, C. Henricot, A. Rulmont, P. Dubois, New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study, *Polymer* 2003; 44(2): 443-450.
- (Paul, 2005) M.A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, P. Dubois, Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability* 2005; 87(3): 535-542.
- (Pegoretti, 2004-a) A. Pegoretti, A. Penati, Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites, *Polymer Degradation and Stability* 2004; 86(2): 233-243.
- (Pegoretti, 2004-b) A. Pegoretti, A. Penati, Recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behaviour, *Polymer* 2004; 45(23): 7995-8004.
- (Perego, 1996) G. Perego, Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science* 1996; 59(1): 37-43.
- (Peters, 1970) J.M. Peters, Studies of Isocyanate Toxicity *Proceedings of the Royal Society of Medicine, Section of Occupational Medicine* 1970; 63(4): 372-375.
- (Pezzin, 2003) A. Pezzin, Poly(para-dioxanone) and poly(L-lactic acid) blends: thermal, mechanical, and morphological properties, *Journal of Applied Polymer Science* 2003; 88(12): 2744-2755.
- (Phong, 2010) L. Phong, E.S. Chou Han, S. Xiong, J. Pan, S.C.J. Loo, Properties and hydrolysis of PLGA and PLLA cross-linked with electron beam radiation, *Polymer Degradation and Stability* 2010; 95(5): 771-777.
- (Pilla, 2009) S. Pilla, S.G. Kim, G.K. Auer, S. Gong, C.B. Park, Microcellular extrusion-foaming of polylactide with chain-extender, *Polymer Engineering and Science* 2009; 49(8): 1653-1660.
- (Pilla, 2010) S. Pilla, A. Kramschuster, J. Lee, C. Clemons, S. Gong, L.S. Turng, Microcellular processing of polylactide-hyperbranched polyester-nanoclay composites, *Journal of Materials Science* 2010; 45(10): 2732-2746.
- (Pillin, 2006) I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens, Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?, *Polymer* 2006; 47(13): 4676-4682.

- (Pillin, 2008) I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens, 2008, Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid) *Polymer Degradation and Stability* 2008; 93(2): 321-328.
- (Piorkowska, 2006) E. Piorkowska, Z. Kulinski, A. Galeski, R. Masirek, Plasticization of semicrystalline poly(L-lactide) with poly(propylene glycol), *Polymer* 2006; 47(20): 7178-7188.
- (Pistner, 1993) H. Pistner, D.R. Bendix, J. Mühling, J.F. Reuther, Poly (l-lactide): a long-term degradation study in vivo: Part III. Analytical characterization, *Biomaterials* 1993; 14(4): 291-298.
- (Pistner, 1994) H. Pistner, H. Stallforth, R. Gutwald, R. Mühling, J.F. Reuther, C. Michel., Poly(l-lactide): a long-term degradation study in vivo: Part II: physico-mechanical behaviour of implants, *Biomaterials* 1994; 15(6): 439-450.
- (Pitt, 1979) C.G. Pitt, A.R. Jeffcoat, R.A. Zweidinger, Sustained drug delivery system. I. The permeability of poly(caprolactone), poly (DL-lactic acid), and their copolymers, *Journal of Biomedical Material Research* 1979; 13(3): 497-507.
- (Pitt, 1992) G.G. Pitt, Y. Cha, S.S. Shah, K.J. Zhu, Blends of PVA and PGLA: control of the permeability and degradability of hydrogels by blending, *Journal of Controlled Release* 1992; 19(1-3): 189-199.
- (Pitt, 1993) C.G. Pitt, J. Wang, S.S. Shah, R. Sik, C.F. Chignell, ESR spectroscopy as a probe of the morphology of hydrogels and polymer-polymer blends, *Macromolecules* 1993; 26(9): 2159-2164.
- (Plikk, 2006) P. Plikk, K. Odelius, M. Hakkarainen, A.C. Albertsson, Finalizing the properties of porous scaffolds of aliphatic polyesters through radiation sterilization, *Biomaterials* 2006; 27(31): 5335-5347.
- (Pluta, 2006) M. Pluta, Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization, *Polymer* 2004; 45(24): 8239-8251.
- (PolyOne, 2008) PolyOne introduces new additives for biopolymers *Additives for Polymers*, 2008; 6: 3.
- (Posthumus, 2007) W. Posthumus, A.J. Derksen, J. A.M. van den Goorbergh, L.C.J. Hesselmanns, Crosslinking by polycarbodiimides, *Progress in Organic Coating* 2007; 58(2-3): 231-236.
- (Prescott, 1993) L.M. Prescott, *Microbiology Book*, Wiley interscience Ed. (USA), 1993.
- (Quackenbos, 1967) H.M. Quackenbos, S.H. Samuels, Practical problems in predicting weather performance, *Applied Polymer Symposium* 1967; 4(2):155-165.
- (Quynh, 2007) T.M. Quynh, H. Mitomo, N. Nagasawa, Y. Wada, F. Yoshii, M. Tamada, Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability, *European Polymer Journal* 2007; 43(5): 1779-1785.
- (Ramakrishna, 2001) S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K.W. Leong, Biomedical applications of polymer-composite materials: A review, *Composite Science and Technology* 2001; 61(9): 1189 – 1224.
- (Ramkumar, 1998) D. H. S. Ramkumar, M. Bhattacharya, Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters, *Polymer Engineering & Science* 1998; 38(9): 1426-1435.
- (Randall, 2009) J.R. Randall, K. Cink, J.C. Smith, Branching polylactide by reacting OH or COOH polylactide with epoxide acrylate (co)polymer, brevet United States Patent 7566753, 2009.
- (Randby, 1975) B. Randby, J.F. Rabek, Photo-degradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers, Wiley NewYork (USA), 1975.

- (Rashkov, 1996) I. Rashkov, N. Manolova, S.M. Li, J.L. Espartero, M. Vert, Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of PLA/PEO/PLA triblock copolymers with short poly(l-lactic acid) blocks, *Macromolecules* 1996; 29(1): 50–56.
- (Ratto, 1999) J.A. Ratto, D.M. Steeves, E.A. Welsh, Powell BE. A study of polymer / clay nanocomposites for biodegradable applications. *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference* 1999; 45(15): 1628–1632.
- (Ray, 2003) S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, Control of biodegradability of polylactide via nanocomposite technology, *Macromolecular Materials and Engineering* 2003; 288(4): 203–208.
- (Reeve, 1994) M.S. Reeve, S.P. McCarthy, M.J. Downey, R.A. Gross, Polylactide stereochemistry: effect on enzymic degradability, *Macromolecules* 1994; 27(3): 825–831.
- (Ren, 2006) Z. Ren, Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly(lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science* 2006; 101(3): 1583–1590.
- (Renouf-Glauser, 2005) A.C. Renouf-Glauser, J. Rose, D. Farrar, R.E. Cameron, A degradation study of PLLA containing lauric acid, *Biomaterials* 2005; 26(15): 2415–2422.
- (Rizzarelli, 2004) P. Rizzarelli, C. Puglisi, G. Montaudo, Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters, *Polymer Degradation and Stability* 2004; 85(2): 855–863.
- (Rohm and Haas, 2008) Rohm and Haas launches impact modifier for sustainable packaging, *Additives for Polymers* 2008; 11: 1.
- (Rouif, 2008) S. Rouif, Modifications physico-chimiques des plastiques par ionisation, *Les techniques de l'ingénieur*, Rubrique : plastiques et composites. Ref. AM3039, 2008.
- (Ryachi, 1998) K. Ryachi, A. Bencheikh, Characterization of some materials applied to depollution of waste liquid, *Annales de chimie science des matériaux* 1998; 23(1-2): 393–396.
- (Saiter, 2007) A. Saiter, N. Delpouve, E. Dargent, J.M. Saiter, Cooperative rearranging region size determination by temperature modulated DSC in semi-crystalline poly(l-lactide acid), *European Polymer Journal* 2007; 43(11): 4675–4682.
- (Sakai, 2001) W. Sakai, M. Kinoshita, M. Nagata, N. Tsutsumi, ESR studies of photosensitized degradation of poly(L-lactic acid) via photoionization of dopant, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2001; 39(5): 706–714.
- (Sakai, 2002) W. Sakai, T. Sadakane, W. Nishimoto, M. Nagata, N. Tsutsumi, Photosensitized degradation and crosslinking of linear aliphatic polyesters studied by GPC and ESR, *Polymer* 2002; 43(23): 6231–6238.
- (Sarasua, 1998) J.R. Sarasua, R.E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. LeBorgne, N. Spassky, Crystallization and Melting Behavior of Polylactides, *Macromolecules* 1998; 31(12): 3895–3905.
- (Say, 2006-a) S.C.J. Loo, H.T. Tan, C.P. Ooi, Y.C.F. Boey, Hydrolytic degradation of electron beam irradiated high molecular weight and non-irradiated moderate molecular weight PLLA, *Acta Biomaterialia* 2006; 2(3): 287–296.
- (Say, 2006-b) S.C.J. Loo, C.P. Ooi, Y.C.F. Boey, Influence of electron-beam radiation on the hydrolytic degradation behaviour of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA), *Biomaterials* 2005; 26(18): 3809–3817.
- (Scapin, 2003) S.M.N. Scapin, D.R.M. Silva, P.P. Joazeiro, M.C. Alberto-Rincon, R.M. Luciano, E.A.R. Durek, Use of triethylcitrate plasticizer in the production of poly-L-lactic acid implants with different degradation times, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2003; 14(7): 635–640.

- (Scheirs, 1997-a) J. Scheirs, J.L. Gardette, Photo-oxidation and photolysis of poly(ethylene naphthalate), *Polymer Degradation and Stability* 1997; 56(3): 339-350.
- (Scheirs, 1997-b) J. Scheirs, J.L. Gardette, Photo-oxidation of poly(butylene naphthalate), *Polymer Degradation and Stability* 1997; 56(3): 351-356.
- (Scheirs, 2003) E. Long, *Modern Polyesters, Chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, John Scheirs & thimothy, Wiley series in polymer Science (USA), 2003.
- (Schindler, 1977) A. Schindler, R. Jeffcoat, G.L. Kimmel, C.G. Pitt, M.E. Wall, R.A. Zweidinger In: E.M. Pearce, J.R. Schaefgen, Editors, *Contemporary topics in polymer science—2*, Plenum Press, New York (USA), 1977, 251–270.
- (Schmack, 2001) G. Schmack, D. Jehnichen, R. Vogel, B. Tändler, R. Beyreuther, S. Jacobsen, H. -G. Fritz, Biodegradable fibres spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion, *Journal of Biotechnology* 2001; 86(2): 151-160.
- (Schneider, 1972) A.K. Schneider, Polylactides sutures brevet United States Patent 3636956, 1972.
- (Scoot, 1995) G. Scoot, D. Gilead, Editors, *Biodegradable polymers. Principles and application*, Chapman & Hall, London (UK), 1995.
- (Scott, 2000) G. Scott, 'Green' polymers, *Polymer Degradation and Stability* 2000; 68(1): 1-7.
- (Semba, 2006) T. Semba, K. Kitagawa, U.S. Ishiaku, H. Hamada, The Effect of Crosslinking on the Mechanical Properties of Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2006; 101(3): 1816–1825.
- (Semba, 2007) T. Semba, K. Kitagawa, U.S. Ishiaku, M. Kotaki, H. Hamada, Effect of Compounding Procedure on Mechanical Properties and Dispersed Phase Morphology of Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends Containing Peroxyde, *Journal of Applied Polymer Science* 2007; 103(2): 1066–1074.
- (Shah, 1994) S. Shah S, K. Zhu, C. Pitt, Poly-DL-lactic acid: polyethylene glycol block copolymers. The influence of polyethylene glycol on the degradation of poly-DL-lactic acid, *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition* 1994; 5(5): 421-431.
- (Shalaby, 1994) In: W.S. Shalaby, Editor, *Biomedical polymers: designed-to-degrade systems*, Hanser Gardner Publishers, New York (USA), 1994; 1–45.
- (Shen, 2005) L. shen, J. Haufe, M.K. Patel, Group Science and Technology and Society Report "Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe" PRO-BIP, 2005.
- (Shen, 2009) L. shen, J. Haufe, M.K. Patel, Group Science and Technology and Society Report "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics" PRO-BIP, 2009.
- (Sheth, 1997) M. Sheth, R. Ananda Kumar, V. Dave, R.A. Gross, S.P. McCarthy, Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol), *Journal of Applied Polymer Science* 1997; 66(8): 1495-1505.
- (Shibata, 2006) M. Shibata, Y. Inoue, M. Miyoshi, Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(L-lactide) with poly(butylene succinate-co-L-lactate) and poly(butylene succinate), *Polymer* 2006; 47(10): 3557-3564.

- (Shibata, 2007) M. Shibata, N. Teramoto, Y. Inoue, Mechanical properties, morphologies, and crystallization behavior of plasticized poly(l-lactide)/poly(butylene succinate-co-l-lactate) blends, *Polymer* 2007; 48 (9): 2768-2777.
- (Shilpi, 2005) S. Khanna, A.K. Srivastava, Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates, *Process Biochemistry* 2005; 40(2): 607–619.
- (Shimao, 2001) M. Shimao, Biodegradation of plastics, *Current opinion in biotechnology* 2001; 12(3): 242-247.
- (Shinoda, 2003-a) H. Shinoda, Y. Asou, T. Kashima, T. Kato, Y. Tseng, T. Yagi, Amphiphilic biodegradable copolymer, poly(aspartic acid-colactide): acceleration of degradation rate and improvement of thermal stability for poly(lactic acid), poly(butylene succinate) and poly( $\epsilon$ -caprolactone), *Polymer Degradation and Stability* 2003; 80(2): 241–250.
- (Shinoda, 2003-b), H.T. Oyama, Y. Tanaka, A. Kadosaka, Rapid controlled hydrolytic degradation of poly(l-lactic acid) by blending with poly(aspartic acid-co-l-lactide), *Polymer Degradation and Stability* 2009; 94(9): 1419–1426.
- (Shirakase, 2005) T. Shirakase, Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita, H. Ohara, Rapid controlled hydrolytic degradation of poly(l-lactic acid), *Journal of the Society of Materials Science (Japan)* 2005; 42(12): 48–52.
- (Sinclair, 1996) R.G. Sinclair, The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic, *Journal of Macromolecular Science* 1996; A33: 585-597.
- (Singh, 2008) B. Singh, N. Sharma, Mechanistic implications of plastic degradation, *Polymer Degradation and Stability* 2008; 93: 561-584.
- (Siparsky, 1997) G.L. Siparsky, J.V. Kent, J.R. Dorgan, K. Schilling, Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends, *Journal of Environmental Polymer Degradation* 1997; 5(3): 125-136.
- (Södergard, 1994) A. Södergard, J.H. Näsman, Stabilization of poly(-lactide) in the melt, *Polymer Degradation and Stability* 1994; 46(1): 25-30.
- (Södergard, 1995) A. Södergard, M. Niemi, J.F. Selin, J.H. Näsman, Changes in peroxyde melt-modified poly(L-lactide), *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1995; 34(4): 1203-1207.
- (Södergard, 2002) A. Södergard, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Progress in polymer science* 2002; 27(6): 1123-1163.
- (Someya, 2007) Y. Someya, N. Kondo, M. Shibata, Biodegradation of poly (butylene adipate-cobutylene terephthalate) / layered-silicate nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 2007; 106(2): 730–736 .
- (Sonnier, 2006) R. Sonnier, E. Leroy, L. Clerc, A. Bergeret, J.M. Lopez-Cuesta, Compatibilisation of polyethylene/ground tyre rubber blends by  $\gamma$  irradiation, *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91(10): 2375-2379.
- (Sonnier, 2007) R. Sonnier, E. Leroy, L. Clerc, A. Bergeret, J.M. Lopez-Cuesta, Polyethylene/ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties, *Polymer Testing* 2007; 26(4) 274-281.



- (Sonnier, 2010) R. Sonnier, V. Massardier, L. Clerc, J.M. Lopez-Cuesta, A. Bergeret, Reactive compatibilization of polymer blends by  $\gamma$ -irradiation: Influence of the order of processing steps, *Journal of Applied Polymer Science* 2010 ; 115(3): 1710–1717.
- (Speyer, 1994) R.F. Speyer, *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker Ed., Inc., New York (USA), 1994.
- (Steinbüchel, 1995) A. Steinbüchel, H.E. Valentin, Diversity of bacterial polyhydroxyalkanoic acids, *FEMS Microbiology letters* 1995; 128(3): 219-228.
- (Suits, 2003) L.D. Suits, Y.G. Hsuan, Assessing the photo-degradation of geosynthetics by outdoor exposure and laboratory weatherometer, *Geotextiles and Geomembranes* 2003; 21(2): 111-122.
- (Sukano, 2010) www.Sukano.com, site internet consulté en Juin 2010.
- (Symphony, 2009) site internet de Symphony plastic, <http://www.degradable.co.uk/>, [http://www.degradable.net/downloads/CERTIFICATION%20POLICY\\_2\\_1\\_.pdf](http://www.degradable.net/downloads/CERTIFICATION%20POLICY_2_1_.pdf), consulté en Mars 2010.
- (Takagi, 2004) Y. Takagi, R. Yasuda, M. Yamaoka, T. Yamane, Morphologies and Mechanical Properties of Polylactide Blends with Medium Chain Length Poly(3-Hydroxyalkanoate) and Chemically Modified Poly(3-Hydroxyalkanoate), *Journal of Applied Polymer Science* 2004; 93(5): 2363–2369.
- (Tanaka, 2007) S. Tanaka, Y. Kiuchi, M. Iji, Polylactic acid-modified polycarbodimide compound, polylactic acid resin composition containing same and modified article, brevet WO 2007091427, 2007.
- (Tang, 1982) L. Tang, D. Sallet, J. Lemaire, Photochemistry of polyundecanamides. 2. Titanium dioxide- and zinc oxide-photocatalyzed oxidation, *Macromolecules* 1982 ; 15(5) : 1437–1441.
- (Taylor, 1981) L.J. Taylor, J.W. Tobias, Accelerated Photo-Oxidation of Polyethylene (II). Further Evaluation of Selected Additives, *Journal of Applied Polymer Science* 1981; 26(9): 2917–2926.
- (Tayyab, 2007) T. Hameed, I.A. Hussein, Melt miscibility and solid-state properties of metallocene LLDPE blends with HDPE: Influence of MM of LLDPE, *Journal of Central South University of Technology* 2007; 14(1): 183-187.
- (Therin, 1992) M. Therin, P. Christel, S. Li, H. Garreau, M. Vert., In vivo degradation of massive poly( $\alpha$ -hydroxy acids): Validation of In vitro findings, *Biomaterials* 1992; 13(9): 594-600.
- (Thio, 2002) Y.S. Thio, A.S. Argon, R.E. Cohen, M. Weinberg, Toughening of isotactic polypropylene with CaCO<sub>3</sub> particles, *Polymer* 2002; 43(13), 3661-3674.
- (Thirtha, 2006) V. Thirtha, R. Lehman, T. Nosker, Morphological effects on glass transition behavior in selected immiscible blends of amorphous and semicrystalline polymers, *Polymer* 2006; 47 (15): 5392-5401.
- (Timmins, 1994) M.R Timmins, R.W. Lenz, Enzymatic biodegradation of polymers: The polymer chemists' perspective, *Trends in polymers science* 1994; 2(1): 15-19.
- (Tirell 1996) J.G. Tirrell, D.A. Tirrell D.A., Synthesis of biopolymers: proteins, polyesters, polysaccharides and polynucleotides, *Current opinion in solid state and materials science* 1996; 1(3): 407-411.
- (Todo-a, 2007) M. Todo, T. Takayama, H. Tsuji, K. Arakawa, Effect of LTI blending on fracture properties of P(L)LA / P $\square$ CL polymer blends, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* 2007; 1(9): 1157-1164.
- (Todo-b, 2007) M. Todo, T. Takayama; Improvement of mechanical properties of Poly (L-lactic acid) by blending of lysine triisocyanate, *Journal of Material Science* 2007; 42(12): 4712–4715.

- (Tracy, 1999) M.A. Tracy, K.L. Ward, L. Firouzabadian, Y. Wang, N. Dong, R. Qian, Y. Zhang, Factors affecting the degradation rate of poly(lactide-co-glycolide) microspheres in vivo and in vitro, *Biomaterials* 1999; 20(11): 1057-1062.
- (Tsotsis, 1995) T.K. Tsotsis, Thermo-Oxidative Aging of Composite Materials, *Journal of Composite Materials* 1995; 29(3): 410-422.
- (Tsubakihara, 2004) Y. Tsubakihara, S. Nakafuku, Thermal analysis of the double melting behavior of PLLA, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2004; 42(1): 25–32.
- (Tsuji, 1996) H. Tsuji, Y. Ikada, Blends of Aliphatic Polyesters. I. Physical Properties and Morphologies of Solution-Cast Blends from Poly(Di-lactide) and Poly( $\epsilon$ -caprolactone), *Journal of Applied Polymer Science* 1996; 60(13): 2367-2375.
- (Tsuji, 1998-a) H. Tsuji, A. Mizuno, Y. Ikada, Blends of Aliphatic Polyesters. III. Biodegradation of Solution-Cast Blends from Poly(L-lactide) and Poly(caprolactone), *Journal of Applied Polymer Science* 1998; 70(11): 2259–2268.
- (Tsuji, 1998-b) H. Tsuji, Y. Ikada, Properties and Morphology of Poly( L-lactide) . II. Hydrolysis in Alkaline Solution, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1998; 36(1): 59–66.
- (Tsuji, 1998-c) H. Tsuji, Y. Ikada, Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) in phosphate-buffered solution. *Journal of Applied Polymer Science* 1998; 67(3): 405-415.
- (Tsuji, 1999) H. Tsuji, Y. Ikada, K.L. DeVries, et al., Current trends in polymer science, vol. 4. Trivandrum, India: Research Trends 1999; 11(5): 27–46.
- (Tsuji, 2000-a) H. Tsuji, Y. Ikada, Properties and morphology of poly(L-lactide). 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphatebuffered solution, *Polymer Degradation and Stability* 2000; 67(1): 179–89.
- (Tsuji, 2000-b) H. Tsuji, A. Mizuno, Y. Ikada, Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution, *Journal of Applied Polymer Science* 2000; 77(7): 1452-1464.
- (Tsuji, 2000-c) H. Tsuji, Autocatalytic hydrolysis of amorphous-made polylactides: effects of  $\epsilon$ -lactide content, tacticity, and enantiomeric polymer blending, *Polymer* 2002; 43(6): 1789-1796.
- (Tsuji, 2000-d) H. Tsuji, In vitro hydrolysis of blends from enantiomeric poly(lactide)s Part 1. Well-stereo-complexed blend and non-blended films, *Polymer* 2000; 41(10): 3621-3630.
- (Tsuji, 2000-e) H. Tsuji, R. Smith, W. Bonfield, Y. Ikada., Porous biodegradable polyesters. I. Preparation of porous poly(L-lactide) films by extraction of poly(ethylene oxide) from their blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2000; 75(5): 629-637.
- (Tsuji, 2001-a) H. Tsuji, H. Muramatsu, Blends of aliphatic polyesters: V Non-enzymatic and enzymatic hydrolysis of blends from hydrophobic poly(l-lactide) and hydrophilic poly(vinyl alcohol), *Polymer Degradation and Stability* 2001; 71(3): 403-413.
- (Tsuji, 2001-b) H. Tsuji, S. Miyauchi, Poly(L-lactide): VI Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly( $\epsilon$ -lactide) without free amorphous region, *Polymer Degradation and Stability* 2001; 71(3): 415-424.
- (Tsuji, 2002) H. Tsuji, Autocatalytic hydrolysis of amorphous-made polylactides: effects of L-lactide content, tacticity, and enantiomeric polymer blending, *Polymer* 2002; 43(6): 1789–96.

- (Tsuji, 2003-a) H. Tsuji, I. Fukui, Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending, *Polymer* 2003; 44(10): 2891-2896.
- (Tsuji, 2003-b) H. Tsuji, T. Yamada, M. Suzuki, S. Itsuno, Blends of aliphatic polyesters. Part 7. Effects of poly(L-lactide-co-  $\epsilon$ -caprolactone) on morphology, structure, crystallization, and physical properties of blends of poly(L-lactide) and poly( $\epsilon$ - caprolactone) *Polymer International* 2003; 52(2): 269–275.
- (Tsuji, 2004-a) H. Tsuji, K. Ikarashi, N. Fukuda, Poly(L-lactide): XII. Formation, growth, and morphology of crystalline residues as extended-chain crystallites through hydrolysis of poly(L-lactide) films in phosphate-buffered solution, *Polymer Degradation and Stability* 2004; 84(3): 515-523.
- (Tsuji, 2004-b) H. Tsuji, K. Ikarashi, In vitro hydrolysis of poly(-lactide) crystalline residues as extended-chain crystallites. Part I: long-term hydrolysis in phosphate-buffered solution at 37°C, *Biomaterials* 2004; 25(24): 5449–5455.
- (Tsuji, 2005) H. Tsuji, Y. Echizen, S. Kumar Saha, Y. Nishimura, Photodegradation of Poly(L-lactic acid): Effects of Photosensitizer, *Macromolecular Materials and Engineering* 2005; 290(12): 1192-1203.
- (Tsuji, 2006-a) H. Tsuji, R. Okino, H. Daimon, K. Fujie, Water vapor permeability of poly(lactide)s: Effects of molecular characteristics and crystallinity, *Journal of Applied Polymer Science* 2006; 99(5): 2245–2252.
- (Tsuji, 2006-b) H. Tsuji, Y. Echizen, Y. Nishimura, Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(3-caprolactone), *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91(5): 1128-1137.
- (Tsuji, 2006-c) H. Tsuji, Y. Echizen, Y. Nishimura, Enzymatic Degradation of Poly(l-Lactic Acid): Effects of UV Irradiation, *Journal of Polymer and the Environment* 2006, 14(3): 239-248.
- (Tsuji, 2007) H. Tsuji, Chapter 1 -Degradation of Poly (lactide)-Based Biodegradable Materials, *Polymer Degradation and Stability Research Developments*, Ed: Leo B. Albertov, 2007; 11-59.
- (Tucker, 2002) C.L. Tucker, P. Moldenaers, Microstructural evolution in polymer blends, *Annual Review of Fluid Mechanics* 2002; 34(1): 177-210.
- (Unitika, 2010) site internet d'Unitika, <http://www.unitika.co.jp/e/products/plmr-bis/terramac.html>, consulté en Mars 2010.
- (Utracki, 1983) L.A. Utracki, Melt flow of polymer blends, *Polymer Engineering and Science* 1983; 23(11): 602-609.
- (Utracki, 1989) Utracki L.A. *Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology*, 1st ed. Hanser Publishers, New York (USA), 1989.
- (Utracki, 1990) L. A. Utracki, P. Sammut, On the uniaxial extensional flow of polystyrene/polyethylene blends, *Polymer Engineering & Science* 1990; 30(17) : 1019-1026.
- (Utracki, 1991) L.A. Utracki, Ed. Two phase polymer systems, *Progress in Polymer Processing*, Vol 2. Hanser, Munich (Allemagne), 1991.
- (Van Aert, 2001) H.A.M. van Aert, G.J.M. van Steenpaal, L. Nelissen, P.J. Lemstra, J. Liska, C. Bailly, Reactive compatibilization of blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and poly(butylene terephthalate), *Polymer* 2001; 42(7) 2803-2813.

- (Van Krevelen, 1990) D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, Properties of Polymers, Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, Edt. Elsevier, Amsterdam (Pays-Bas), 4th Edition, 1990, (Chapter 5).
- (Verdu, 1964) J. Verdu, Vieillissement des Plastiques, AFNOR Technique, Paris, Eyrolles Paris, 1964.
- (Verdu, 2005) J. Verdu, B. Fayolle, Vieillissement physique des matériaux polymères, Technique de L'ingénieur, ref. COR108, 2005.
- (Vert , 1995) M. Vert, G. Schwarch and J. Coudane. J, Present and Future of PLA Polymers, Journal of Macromolecular Science, Part A, 1995; 32(4): 787 – 796.
- (Villalobos, 2006) M.Villalobos, A. Awojulu, T. Greeley, G. Turco, G. Deeter, Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics, Energy 2006; 31(15): 3227-3234.
- (Vogt, 2009) N.B. Vogt, E.A. Kleppe, Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light, Polymer Degradation and Stability 2009; 94(4): 659–663.
- (Vollhardt, 2004) K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, Traité de chimie organique, 4e Ed. Editeur : De Boeck University (Belgium), 2004.
- (Von Burkersroda, 2002) F. von Burkersroda, L. Schedl, A. Göpferich, Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion, Biomaterials 2002; 23(21): 4221-4231.
- (Vroman, 2009) I. Vroman, L Tighzert, Biodegradable Polymers, Materials 2009; 2(2): 307-344.
- (Wachsen, 1997) O. Wachsen, K. Platkowski, K.H. Reichert, Thermal degradation of poly--lactide—studies on kinetics, modelling and melt stabilisation Polymer Degradation and Stability 1997; 57(1): 87-94.
- (Waldron, 1985) R.W. Waldron, H.F. McRae, J.D. Madison, The effects of various monomers on crosslinking efficiency, Proceedings of the 5th International Meeting on Radiation Processing held San Diego, California, 21-26 October 1984, Radiation Physics and Chemistry 1985; 25(4-6): 843-848.
- (Wandelt, 1980) B. Wandelt, J. Brzezinski, M. Kryszewski, Gel permeation chromatography studies of chain scission and cross-linking during photo-oxidation of atactic polystyrene below and at Tg, European Polymer Journal 1980; 16(7): 583-586.
- (Wang, 1998) L. Wang, W. Ma, RA. Gross, S.P. McCarthy, Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly( $\epsilon$ -caprolactone), Polymer Degradation and Stability 1998; 59(1-3): 161-168.
- (Wang, 2000) C.S. Wang, C.H. Lin, On the miscibility and transesterification of poly(butylene naphthalate) with a novel phosphorus containing polyester, Polymer 2000; 41(11) : 4029-4037.
- (Wang, 2001-a) Y. Wang, M.A. Hillmyer, Polyethylene-Poly(L-lactide) Diblock Copolymers: Synthesis and Compatibilization of Poly(L-lactide)/Polyethylene Blends, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2001; 39(16): 2755–2766.
- (Wang, 2001-b) Y. Wang, M. Hillmyer, Polyethylene-Poly(L-lactide) Diblock Copolymers: Synthesis and Compatibilization of Poly(L-lactide)/Polyethylene Blends, Polymer Materials Science and Engineering, 2001: 85(11); 597-601.
- (Wang, 2002) H. Wang, X. Sun, Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate, Journal of applied polymer science 2002; 84(6): 1257-1262.

- (Wang, 2005) S. Wang, W. Cui, J. Bei, Bulk and surface modifications of polylactide, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2005; 381(3): 547–556.
- (Webb 2000) J.S. Webb, M. Nixon, I.M. Eastwood, M. Greenhalgh, G.D. Robson, P.S. Handley, Fungal colonization and biodeterioration of plasticized polyvinyl chloride, *Applied and environmental microbiology* 2000; 66(8): 3194-3200.
- (Weir, 2004-a) N.A. Weir, F.J. Buchanan, J.F. Orr, G.R. Dickson, Degradation of poly-L-lactide. Part 1: in vitro and in vivo physiological temperature degradation, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine* 2004; 218(5): 2041-3033.
- (Weir, 2004-b) N.A. Weir, F.J. Buchanan, J.F. Orr, D.F. Farrar, G.R. Dickson, Degradation of poly-L-lactide. Part 2: increased temperature accelerated degradation, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine* 2004; 218(5): 321-330.
- (White, 2004) J.R. White, A. Turnbull, Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modeling, *Journal of Materials Science* 2004; 29: 584-613.
- (Whitney, 1996) P.J. Whitney, A comparison of two methods for testing defined formulations of PVC for resistance to fungal colonisation with two methods for the assessment of their biodegradation, *International biodeterioration & biodegradation* 1996; 37(3-4): 205-213.
- (Wiggins, 2006) J.S. Wiggins, M.K. Hassan, K.A. Mauritz, R.F. Storey, Hydrolytic degradation of poly(d,l-lactide) as a function of end group: Carboxylic acid vs. Hydroxyl, *Polymer* 2006; 47(6): 1960–1969.
- (Wilbrink, 2001) M.W.L. Wilbrink, A.S. Argon, R.E. Cohen, M. Weinberg, Toughenability of Nylon-6 with CaCO<sub>3</sub> filler particles: new findings and general principles, *Polymer* 2001; 42(26), 10155-10180.
- (Wimalasena, 1991) K. Wimalasena, D.S. Wimalasena, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine: a facile electron donor and chromophoric substrate for dopamine  $\beta$ -monooxygenase, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 1991; 175(3): 920-927.
- (Winter, 1997) H.H. Winter, M. Mours, Rheology of polymers near their liquid-solid transitions, *Advances in Polymer Science* 1997; 134(8):165-234.
- (Winter, 1999) H.H. Winter, Soft polymeric materials near the transition from liquid to solid state, *Korea-Australia Rheology Journal* 1999; 11(4): 275-278.
- (Wojnarowski, 2000) R. Wojnarowski, M.T.K. Ling, A. Khare, L. Woo, Radiation Resistance of Multilayer films by Instrumented Impact Testing, *Journal of Applied Medical Polymers* 2000; 4(2): 56-60.
- (Woo, 1995) S. Woo, B. Kim, H. Sang, H. chang, Polymerization of aqueous lactic acid to prepare high molecular weight poly(lactic acid) by chain-extending with hexamethylene di-isocyanate, *Polymer bulletin* 1995; 35(4): 415-421.
- (Wu, 1985) S. Wu, Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening *Polymer* 1985; 26(12): 1855-1863.
- (Wu, 2006) T. Wu, C. Wu, Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization, *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91(9): 2198–2204.
- (Wu, 2007) K. Wu, C. Wu, J. Chang, Biodegradability and mechanical properties of polycaprolactone composites encapsulating phosphate-solubilizing bacterium *Bacillus* sp. PG01. *Process Biochemistry* 2007; 42(4): 669–675.

- (Wuk Park, 2002) J. Wuk Park, S. Soon Im, Phase behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate), *Journal of Applied Polymer Science* 2008; 86(3): 647-655.
- (Wypych, 2008-a) G. Wypych, *Handbook of Material Weathering*, ChemTec Publishing Edition, 4th Ed., 2008, Chapitre 4.
- (Wypych, 2008-b) G. Wypych, *Handbook of Material Weathering*, ChemTec Publishing Edition, 4th Ed., 2008, Chapitre 8.
- (Xanthos, 2008) M. Xanthos, K.I. Park, Modification of Degradation and Processing Characteristics of Polylactic Acid with Ionic Liquids, PPS 24, Salerno, Italy, 2008.
- (Yang, 1997). J.M. Yang, H.L. Chen, J.W. You, J.C. Hwang, Miscibility and crystallization of Poly(L-lactide)/Poly(ethylene glycol) and poly(L-lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *Polymer Journal* 1997; 29(8): 657-662.
- (Yang, 2008) L. Yang, X. Chen, X. Jing, Stabilization of poly(lactic acid) by polycarbodiimide, *Polymer Degradation and Stability* 2008; 93(10): 1923–1929.
- (Yasuda, 2010) N. Yasuda, Y. Wang, T. Tsukegi, Y. Shirai, H. Nishida, Quantitative evaluation of photodegradation and racemization of poly(l-lactic acid) under UV-C irradiation, *Polymer Degradation and Stability* 2010; 95(7): 1238-1243.
- (Yee, 1986) A.F. Yee, R.A. Pearson, Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies *Journal of Materials Science* 1986; 21(7): 2462-2488.
- (Yew, 2005) G.H. Yew, A.M. Mohd Yusof, Z.A. Mohd Ishak, U.S. Ishiaku, Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites, *Polymer Degradation and Stability* 2005; 90(3): 488-500.
- (Yokohara, 2008) T. Yokohara, M. Yamaguchi, Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS, *European Polymer Journal* 2008; 44(3): 677-685.
- (Yongjin, 2009) L. Yongjin, H. Shimizu, Improvement in toughness of poly(l-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer (ABS): Morphology and properties, *European Polymer* 2009; 45(3): 738-746.
- (Yoon, 1999) J.S. Yoon, S.H. Oh, M.N. Kim, I.J. Chin, Y.H. Kim, Thermal and mechanical properties of poly(l-lactic acid)–poly (ethyleneco-vinyl acetate) blends, *Polymer* 1999; 40(9): 2303–2312.
- (Yoon, 2000) J.S. Yoon, J. Hyoun-Joon, Blending of poly(-lactic acid) with poly(cis-1,4-isoprene), *European Polymer* 2000; 36(1): 165-169.
- (Yoshii, 2003) F. Yoshii, M. Suhartini, N. Nagasawa, H. Mitomo, T. Kume, Modification of biodegradable polymers by radiation crosslinking technique with polyfunctional monomers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms Ionizing Radiation and Polymers* 2003; 208: 370-373.
- (Younes, 1988) H. Younes, D. Cohn, Phase separation in poly(ethylene glycol)/poly(lactic acid) blends, *European Polymer Journal* 1988; 24(8): 765-773.
- (Zaidi, 2010) L. Zaidi, S. Bruzaud, M. Kaci, Y. Grohens, Natural ageing of polylactide-based nanocomposites, 6th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, 5 – 9 September 2010, Athens, Greece.

- (Zhang, 1992) X. Zhang, U.P. Wyss, D. Pichora, M.F.A. Goosen, An investigation of the synthesis and thermal stability of poly (DL-lactide), *Polymer Bulletin* 1992; 27(6): 623-629.
- (Zhang, 1998) L. Zhang, S.H. Goh, S.Y. Lee, Miscibility and crystallization behaviour of poly(L-lactide)/poly(p-vinylphenol) blends, *Polymer* 1998; 39(20): 4841-4847.
- (Zhang, 2004) J.F. Zhang, X. Sun, Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid) / Starch Blends with Dioctyl Maleate, *Journal of Applied Polymer Science* 2004; 94(4): 1697–1704.
- (Zhang, 2005) J.F. Zhang, X. Sun, Poly(lactic acid)based bioplastics, Chapter 10, in *Biodegradable polymers for industrial applications*, Ed.: Smith R., CRC, 2005, Woodhead Publishing Limited , Cambridge -England , (UK) 2005; 251 – 288.
- (Zhou, 2008) Q. Zhou, M. Xanthos, Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides, *Polymer Degradation and Stability* 2008; 93(8): 1450–1459.

# Colloques et Publications

## IV. Congrès nationaux et journées techniques

V. Berthé, A; Bergeret, J.C. Benezet, L. Ferry, **Morphologie et propriétés mécaniques de mélanges de différents polyesters biodégradables afin d'élargir leur domaine d'application**, poster, 37<sup>ème</sup> Colloque National du GFP 2007, Strasbourg (France), 2007

V. Berthé, A; Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, **Développement de mélanges de biopolymères**, poster et communication orale, Journée des doctorants de l'Ecole des Mines d'Alès, Alès, (France), 2007

V. Berthé, A; Bergeret, J.C. Benezet, L. Ferry, **Mise au point d'une matrice biodégradable aux propriétés mécaniques améliorées pour application en composite**, poster, Journée de l'école doctorale EDSFA 2008, Nice (France), 2008

V. Berthé, A; Bergeret, J.C. Benezet, L. Ferry, **Etude de la morphologie et des propriétés mécaniques de mélanges de biopolyesters**, communication orale, 5<sup>ème</sup> journée GFP Méditerranée, Sophia Antipolis (France), 2008

V. Berthé, A; Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, **Polyesters biodégradables à propriétés améliorées : tenue au choc et résistance au vieillissement hygrothermique**, poster, 38<sup>ème</sup> Colloque National du GFP 2008, Lyon (France), 2008

V. Berthé, A; Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, **Propriétés mécaniques de mélanges biodégradables, poster et communication orale**, Journée des doctorants de l'Ecole des Mines d'Alès, Alès, (France), 2008

V. Berthé, A; Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, **Morphologie et propriétés mécaniques d'un mélange de polyesters biodégradables P(L)LA / PBSL**, poster, Journée des doctorants de l'Université de Nice Sophia Antipolis Nice, (France), 2008

V. Berthé, A; Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, **Etude de la morphologie et des propriétés mécaniques de mélanges de bio-polyesters**, communication orale, Journée des Polyméristes Montpelliérains, Alès (France), 2009



## V. Congrès internationaux

V. Berthé, A. Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, N. Pons, **Morphology and mechanical properties of physical blends of different biodegradable polyesters to broaden their area of application**, communication orale, 24<sup>th</sup> Conference on Polymer Progress Society (PPS-24), Salerno (Italie), 2008

V. Berthé, A. Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, N. Pons, **Ageing of different biodegradable polyester blends: mechanical and hygrothermal behaviors**, communication orale, conference Modification Degradation and Stabilization 2008, Liège (Belgique), 2008

A. Bergeret, V. Berthé, N. Pons, L. Ferry, J.C. Benezet, **Ageing of different biopolyester blends and biocomposites**, communication orale, 9th International Conference on Durability of Composite Systems (DURACOSYS-2010), Patras (Grèce), 2010

V. Berthé, A. Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, **Poly(L-lactic-acid) photodegradation: effects of prooxidant transition metal complexes**, communication orale, conference Modification Degradation and Stabilization 2010, Athènes (Grèce), 2010

V. Berthé, A. Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, **Hygrothermal behavior of gamma irradiated P(L)LA / PCL blends**, poster, conference Modification Degradation and Stabilization 2010, Ahènes (Grèces), 2010

V. Berthé, A. Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, **Morphology and mechanical properties of physical blends of P(L)LA and PBS biodegradable polyesters**, communication orale, 26<sup>th</sup> Conference on Polymer Progress Society (PPS-26), Banff (Canada), 2010

V. Berthé, R. Sonnier, J.C. Benezet, L. Ferry, A. Bergeret, **Properties and hydrolysis of poly-L-lactide, cross-linking by gamma-irradiation at different steps of the moulding process**, communication orale, 26<sup>th</sup> Regional Conference on Polymer Progress Society (PPS-26), Istanbul (Turquie), 2010

(à venir) V. Berthé, A. Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, **Properties, hydrolysis and biodegradation of compatibilized P(L)LA/P-ε-CL blends for out-door applications**, communication orale, 27<sup>th</sup> Conference on Polymer Progress Society (PPS-27), Marrakesh (Maroc), 2011

## VI. Publications

V. Berthé, L. Ferry, J.C. Bénézet, A. Bergeret, **Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior**, Polymer Degradation and Stability, 2010; 95(3): 262-269.

## VII. Publication en cours de rédaction

V. Berthé, A. Bergeret, L. Ferry, J.C. Benezet, **Morphology and mechanical properties of physical blends of PLLA and PBS biodegradable polyesters**

# **Chapitre VI. Annexes**



# ANNEXE 1

## Modèles cinétiques et hydrolyse en vieillissement hygrothermique

La dégradation la plus importante du P(L)LA est l'hydrolyse. En effet, ce dernier se dégrade en plusieurs mois si on l'expose à l'humidité. L'hydrolyse du PLA peut être comparée à une dépolymérisation, dans la mesure où les chaînes sont fragmentées en fonction du temps de vieillissement. Selon les études, plusieurs suivis des variations de masses molaires du PLA par CES sont utilisés. Certains auteurs suivent directement les masses molaires en équivalents PS (*Copinet, 2004; Ho, 1999-a*) alors que d'autres suivent la variation en fonction de la masse molaire du polymère étudié. Deux cas sont alors possibles, soit les auteurs considèrent que les paramètres de Mark-Houwink sont applicables et connus (*Tsuji, 2006-a*), soit la relation directe entre la masse molaire moyenne de PLA et celle de PS est déterminée (*Paul, 2003*). Dans tous les cas c'est le logarithme des masses molaires qui est représenté en fonction du temps de vieillissement (hydrolyse ou photo-dégradation) suggérant des cinétiques globales d'ordre 1 résumées par l'équation 1. Bien que divers modèles cinétiques aient été étudiés, auto-catalytiques (ou pas), contrôlés par la diffusion des produits de dégradation (ou pas), on admet généralement que l'hydrolyse des parties amorphes du PLA, ainsi que son l'hydrolyse en fondu, suivent un modèle cinétique d'ordre 1 (*Tsuji, 2007*), alors que l'hydrolyse des parties cristallines suit un modèle cinétique d'ordre 2 (*Tsuji, 2007*).

$$\ln M_{n,t} = \ln M_{n,0} - kt \quad (\text{Eq.1})$$

Pour le PLA, lorsque les masses molaires moyennes sont mesurées par CES dans le THF à 25 °C, on peut utiliser la relation de Kuhn-Mark-Houwink dans le THF (Equation 2) (*Paul, 2003*):

$$M_n(P(L)LA) = 0,4055 \times M_n(PS)^{1,0486} \quad (\text{Eq.2})$$

Dans le cas de l'hydrolyse, on peut observer que chaque coupure crée une nouvelle chaîne, le nombre de coupures au temps  $t$ , noté  $n_t$ , exprimé en moles par gramme d'échantillon, peut être utilisé comme paramètre d'avancement de la réaction d'hydrolyse (Equation 3) (*Bellenger, 1995*):

$$n_t = \frac{1}{M_{n,t}} - \frac{1}{M_{n,0}} \quad (\text{Eq.3})$$

Tel que :

$$e_t = e_0 - n_t \quad (\text{Eq.4})$$

Avec  $M_{n,0}$  et  $M_{n,t}$  les masses molaires moyennes en nombre respectives, exprimées en  $\text{g.mol}^{-1}$  et  $\frac{1}{M_{n,0}}$  et  $\frac{1}{M_{n,t}}$  les nombres de chaînes par gramme, respectivement avant vieillissement et au temps  $t$ ,  $e_0$  et  $e_t$  les nombres de fonctions hydrolysables initiales et à l'instant  $t$ .

Notons que de nombreux auteurs utilisent plutôt le nombre de coupures de chaînes par chaîne initiale  $N_t$  (également noté  $S$  dans la littérature) donné dans l'équation 5.

$$N_t = n_t M_{n,0} = \frac{M_{n,0}}{M_{n,t}} - 1 \quad (\text{Eq.5})$$

Cette approche a l'avantage de faire apparaître un rapport des masses moléculaires, ce qui peut apparaître pratique dans certaines circonstances (absence des paramètres de Mark Houwink comme dans le cas du PBS ...), cependant elle conduit à des constantes de vitesse dépendant de la masse moléculaire initiale, ce qui peut être gênant dans certaines comparaisons (*Verdu, 2005*). Récemment des références ont même utilisé un autre paramètre, présentant les mêmes limitations, noté  $\beta$ , donné par l'équation 6 (*Mohd-Adnan, 2008*):

$$\beta = n_t M_t = 1 - \frac{M_{n,t}}{M_{n,0}} \quad (\text{Eq.6})$$

Prenons l'exemple de l'hydrolyse du PLA. La masse molaire du motif monomère qui comporte une seule fonction ester est de 72 g/mol. La concentration en ester est donc donnée par l'équation 7 (pour une chaîne très longue) :

$$e_0 = \frac{1}{72} \text{ mol.g}^{-1} \quad (\text{Eq.7})$$

Chaque acte d'hydrolyse détruit une fonction ester, la concentration en ester à l'instant  $t$  est donc :

$$e_t = e_0 - n_t = e_0 \left( 1 - \frac{n_t}{e_0} \right) \quad (\text{Eq.8})$$

En supposant que l'hydrolyse est du premier ordre par rapport aux réactants, ce qui est presque toujours le cas pour les polyesters (*Verdu, 2005*), on peut écrire l'équation 9 :

$$\frac{dn_t}{dt} = K e_t [H_2O] = K e_0 \left( 1 - \frac{n_t}{e_0} \right) [H_2O] \quad (\text{Eq.9})$$

Avec K constante de vitesse d'ordre 2 (dont la dimension est en  $[L].[mol]^{-1}.[temps]^{-1}$ ).

La plupart des auteurs considèrent que la concentration en eau  $[H_2O]$  est constante, le milieu extérieur étant une source inépuisable. Notons cependant que la solubilité de l'eau dans le polymère peut varier avec l'avancement de la dégradation et que ce point mériterait un examen plus précis (*Verdu, 2005*). En supposant cependant que  $[H_2O]$  est constante, nous avons une dégénérescence de l'ordre :

$$\frac{dn_t}{dt} = k \left( 1 - \frac{n_t}{e_0} \right) \quad (\text{Eq.10})$$

qui donne une fois intégrée donne l'équation 11:

$$\ln \frac{e_0}{e_0 - n_t} = kt \quad (\text{Eq.11})$$

qu'on peut réécrire, dans le cas du PLA, sous la forme:

$$\ln \left( \frac{1}{1 - 72 n_t} \right) = kt \quad (\text{Eq.12})$$

Avec : k une constante de vitesse d'ordre 1 dont la dimension est l'inverse d'un temps ( $[temps]^{-1}$ ) tel que:

$$k = K e_0 [H_2O] = K \times \frac{1}{72} \times \frac{1000}{18} \approx K \times 0,772 \quad (\text{Eq.13})$$

Les constantes cinétiques d'hydrolyse répondent à une loi de type Arrhénius. Bien que non appliqué au PLA à l'heure actuelle, le modèle le plus couramment utilisé pour les polyesters (*Verdu, 2005*) est celui qui considère que les constantes de vitesse s'expriment sous la forme de l'équation 14 :

$$k = k_0 (HR)^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq.14})$$

Avec HR l'humidité relative ( $\beta = 1$  en immersion), T la température (en Kelvins),  $k_0$ ,  $\beta$  et E des grandeurs caractéristiques du matériau.  $E_a \sim 90\text{-}100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (énergie d'activation d'une réaction d'hydrolyse pour des polyesters). Pour le PLA  $E_a = 84,1$  à  $90 \text{ kJ.mol}^{-1}$  en immersion (Zhou, 2008) et  $87,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  en vieillissement hygrothermique (Mohd-Adnan, 2008). Le vieillissement est très fortement accéléré lors d'une augmentation de température. Le modèle Arrhénien permet de réaliser la prédiction des durées de vie (moyennant, les précautions issues des problèmes de représentativité des conditions opératoires). Ainsi, les paramètres cinétiques sont tels que la dégradation devient extrêmement rapide aux températures de mise en œuvre, d'où la nécessité, bien connue, de sécher soigneusement les polyesters avant leur transformation.

# ANNEXE 2 :

## L'oxydation du PLA

L'oxydation des bioplastiques est un sujet de recherche d'actualité, puisque ces matériaux sont destinés à être utilisés en extérieur et donc sont susceptibles de subir des attaques oxydantes ou photo-oxydantes. Bien qu'une très large bibliographie, issue des recherches pour des applications médicales, traite de la résistance à l'hydrolyse des polyesters aliphatiques, la résistance à l'oxydation est un volet récent et reste assez peu fourni sur le plan fondamental.

Dans la suite, les principaux mécanismes d'oxydation des polymères sont abordés. Puis les mécanismes d'oxydation et de photo-dégradation propres au PLA sont décrits. La tenue en température du PLA est traitée. Enfin, le contrôle de l'oxydation à l'aide d'agents oxydants est décrit sur la base d'exemples principalement issus de l'étude des polyoléfinés.

### *Mécanismes standard d'oxydation*

Les processus d'oxydation sont des processus radicalaires, en chaînes. On distingue principalement deux types d'oxydation (en plus de l'oxydation biologique) : la thermo-oxydation et la photo-dégradation. Ces réactions d'oxydation entraînent des réactions de coupure de chaînes ainsi que de ramification pour tous types de polymères.

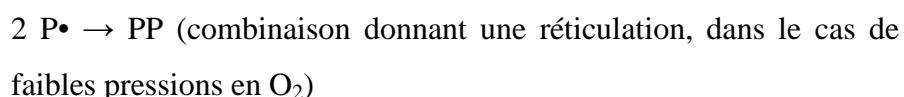
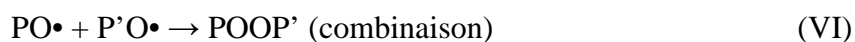
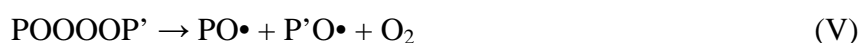
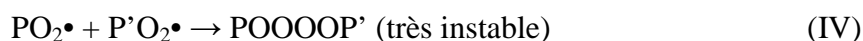
### *Réactions de coupure*

Le « schéma standard » des mécanismes d'oxydation peut s'écrire comme suit :

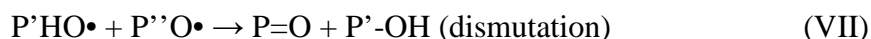
- amorçage : obtention d'un radical ( $P\bullet$ ) à partir du polymère (P) ou d'une impureté
- propagation : qui correspond à deux étapes



Divers mécanismes sont en fait possibles (Verdu, 2005; Maréchal, 1993):



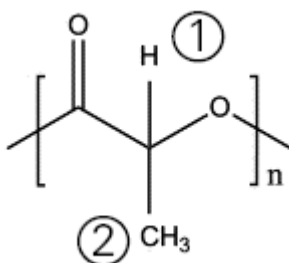




On peut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes ( $PO_2H$ ), des peroxydes ( $POOP$ ), des cétones ou des aldéhydes ( $P=O$ ) et des alcools ( $POH$ ) soient formés par un processus standard. Il faut cependant savoir que ce processus peut avoir quatre origines :

- thermique (thermolyse des liaisons les plus faibles du matériau) ;
- photochimique (photolyse des espèces photo-réactives) ;
- radiochimique (radiolyse du polymère) ;
- chimique (mise en contact avec un réactif oxydant du type acide nitrique fumant, permanganate de potassium, bichromate de potassium, système rédox, etc.).

La réaction (I) de transformation des radicaux primaires en radicaux peroxyde ( $PO_2\bullet$ ) est extrêmement rapide et ne contrôle la cinétique globale que si l'oxygène fait défaut. La réaction (II) gouverne la vitesse de propagation du processus; il s'agit **de l'arrachement d'un atome d'hydrogène** sur le polymère. Ainsi, le classement des stabilités à l'oxydation est celui des énergies des liaisons. Dans un polymère donné, ce sont les énergies de dissociation des liaisons les plus faibles qui déterminent le site d'attaque préférentiel de l'oxydation. Dans le cas du PLA (Figure A.1), la grande majorité des attaques chimiques impliqueront l'hydrogène du carbone tertiaire (1) plutôt que celui du groupe méthyle, sur lequel aucun arrachement d'hydrogène ne sera généralement observé (2).



**Figure A. 1 : Liaisons préférentiellement sensibles à l'oxydation dans le cas du PLA**

De façon générale, les réactions d'oxydation sont ralenties à l'état vitreux, car une faible mobilité moléculaire défavorise la propagation de l'oxydation. Le processus reste confiné autour du site d'amorçage (impureté, ...), et les réactions de terminaison deviennent plus probables. Mais le facteur le plus important est souvent la faible perméation de l'oxygène dans le polymère qui est :

- nulle dans les parties cristallines
- faible dans les parties vitreuses

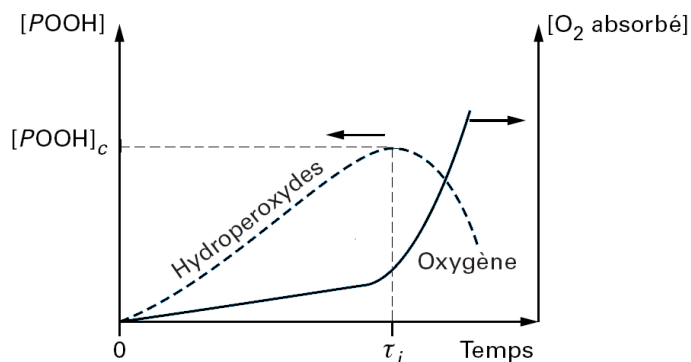
- élevée dans les parties caoutchoutiques

### *Réactions de ramification*

La particularité des réactions d'oxydation est de produire des espèces instables : les peroxydes et surtout les hydroperoxydes, capables de se décomposer assez facilement pour donner des espèces radicalaires très réactives : radicaux ( $\text{PO}\bullet$ ) ou hydroxyle ( $\text{OH}\bullet$ ), susceptibles de réamorcer des oxydations en chaînes. Trois processus de ramification unimoléculaire et un processus bi-moléculaires peuvent être rencontrés :



Ces réactions de ramification sont extrêmement importantes car **elles sont à la base du caractère auto-entretenu de l'oxydation**. Les trois premiers mécanismes montrent que la température, les rayons UV, et/ou la présence d'ions de métaux de transition (Cu, Fe, Co, Ni, Mn) peuvent former et déstabiliser des groupements hydroperoxydes. En l'absence des trois premiers mécanismes (basse température, obscurité ...), et principalement dans le cas de polymères ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène, les hydroperoxydes s'accumulent jusqu'à atteindre des concentrations critiques de l'ordre de 0,1 M au-delà desquelles les probabilités de collisions bi-moléculaires deviennent statistiquement probables, il s'agit du quatrième mécanisme décrit ci-dessus. Une fois cette concentration atteinte, au bout d'un temps appelé temps d'induction, les hydroperoxydes se décomposent et libèrent des radicaux ( $\text{PO}\bullet$  et  $\text{PO}_2\bullet$ ) susceptibles d'amorcer des réactions en chaîne. L'apparition de ces radicaux va donc conduire à un emballement des réactions de dégradation (et donc de consommation d'oxygène) puis par une chute rapide des propriétés d'utilisation (Figure A.2).



**Figure A. 2 : Quantité d'oxygène absorbé et concentration en hydroperoxydes en fonction du temps de vieillissement thermique à température modérée (Verdu, 2005)**

### *Mécanismes de thermo-oxydation*

Les réactions de clivage issues d'un vieillissement thermique peuvent soit intervenir à haute température, soit à la suite d'une thermo-oxydation pouvant exister aux températures d'utilisation du matériau.

Le phénomène de thermo-oxydation s'accompagne généralement d'un changement de couleur à sa surface (*Tsotsis, 1995*) due à la formation d'une couche oxydée à la surface du polymère, suite à une réaction avec l'oxygène de l'air. Deux phénomènes sont typiquement en compétition : la consommation de cet oxygène et sa diffusion au sein de la matrice (*Audouin, 1994*).

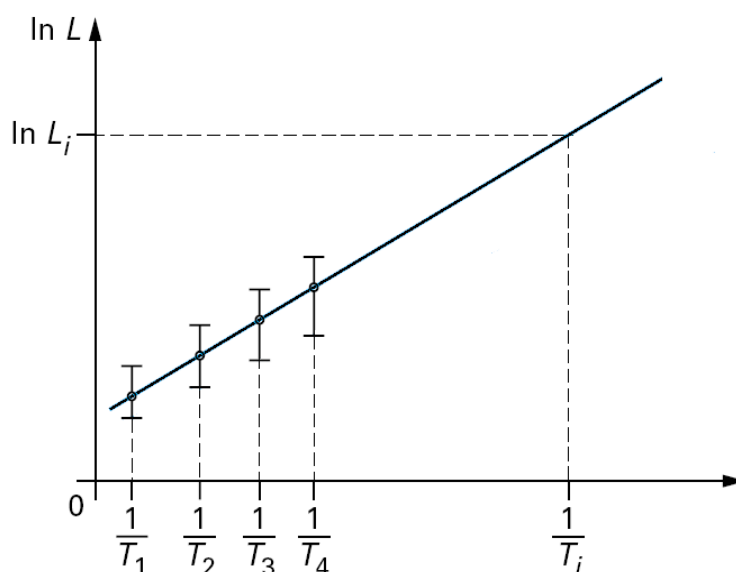
La propagation se déplace par arrachement d'hydrogène et les mécanismes sont généralement uniques. Dans le cas d'un mécanisme unique, le suivi de la disparition d'une espèce particulière ( $O_2$  par exemple), selon une constantes  $k$  et un ordre  $\alpha$ , (Equation 1) peut être modélisé par une relation d'Arrhénius (Equation 2).

$$\frac{dC}{dt} = -kC^\alpha \quad (\text{Eq. 1})$$

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (\text{Eq.2})$$

Avec  $Ea$  : l'énergie d'activation de la réaction de dégradation considérée et  $R$  la constante molaire des gaz.

Dans les cas les plus fréquents, le vieillissement est un mécanisme complexe résultant de la combinaison d'une multitude de processus élémentaires qui peuvent être séquentiels, indépendants, synergiques, antagonistes, compétitifs, ... Les constantes de vitesse sont rarement déterminées, l'attention portant surtout sur les durées de vies (temps au bout duquel la concentration de l'espèce suivie atteint une concentration critique), et ces dernières sont souvent déterminées sur la base de mesures physiques dont les relations avec la structure chimique sont loin d'être clairement établies. Il existe donc de nombreuses raisons pour que la loi d'Arrhenius ne s'applique pas. Malgré cela, cette loi a été admise comme un modèle physique (dont la validité dans chaque cas particulier n'est pas prouvée), et est utilisée fréquemment pour la prédiction des durées de vie. Divers essais de vieillissements accélérés sont réalisés à des températures élevées différentes. Par extrapolation, la durée de vie, notée  $L$ , à la température d'utilisation est ensuite calculée (Figure A.3).



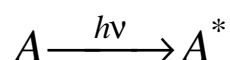
**Figure A. 3 : Principe de détermination de la durée de vie par le modèle Arrhénien :  
profil d'endurance thermique (Verdu, 2005)**

Pour que ce modèle de prédiction soit valide, quelques conditions doivent cependant être satisfaites :

- L'intervalle de température ne doit pas comporter de transition (transition vitreuse ou fusion), qui se manifeste très souvent par un changement de régime cinétique
- L'intervalle de température entre la température de vieillissement accéléré la plus faible et la température d'utilisation ne doit pas excéder 20 °C

#### *Mécanismes de photo-oxydation et photo-dégradation*

La première étape d'un vieillissement photochimique est l'absorption d'un photon par le polymère ou une impureté. Cette absorption va porter l'espèce absorbante A à l'état excité A\*, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée. Cela confère à cette espèce une potentielle réactivité. On peut écrire ce processus, en faisant intervenir l'énergie d'un photon absorbé (hv) :



Dans le cas de polyesters, le photo-vieillissement peut conduire à une double photochimie. Cette dernière est à la fois liée à la structure chimique du polymère (et donc au motif répétitif) ainsi qu'à l'existence de processus photosensibilisés par des impuretés et des irrégularités structurales.

Dans le cas de **la dégradation relative à la structure chimique**, l'absorption se traduit par une atténuation de l'intensité lumineuse traversant l'échantillon et régie par la loi de Beer-Lambert (Equation 3):

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\varepsilon Cx) \quad (\text{Eq.3})$$

où  $I$  est l'intensité transmise à travers l'épaisseur  $x$  du polymère comportant une espèce absorbante, d'absorptivité molaire  $\varepsilon$  en concentration  $C$  et  $I_0$  l'intensité du rayonnement initial. Cette équation permet les conclusions suivantes :

- Pour les polymères contenant des insaturations (groupements aromatiques dans le PET, ...), le vieillissement photochimique est un phénomène superficiel, l'épaisseur dégradée étant une fonction décroissante de l'absorptivité du matériau (considérée comme étant de l'ordre de 20 – 30  $\mu\text{m}$  pour le PVC par exemple). En revanche les matériaux tels que les polyoléfines ou les polyesters aliphatiques sont transparents à l'UV ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) car ils ne comportent pas de groupements chromophores.

Il existe des moyens de faire varier l'absorptivité du matériau en incorporant par exemple des pigments tels que le  $\text{TiO}_2$ , le noir de carbone, ou des absorbeurs UV.

Concernant la **photosensibilisation** du polymère proportionnelle aux irrégularités structurales et aux impuretés absorbantes, cette dernière ne peut être significative que si les espèces réactives amorcent des processus en chaîne auto-entretenus. Cela est précisément le cas de la photo-oxydation. Dans ce domaine, les hétérogénéités peuvent exister à plusieurs échelles.

Deux types de réactions de dégradation sont possibles : **les mécanismes photolytiques purs** (sans intervention de l'oxygène) et **les mécanismes de photo-dégradation**. Le premier type de mécanisme conduit rarement à des pertes significatives des propriétés des polymères, cependant dans le cas du PET, les produits de dégradation issus de cette étape sont eux-mêmes très photo-sensibles. Le deuxième type de mécanisme suit le mécanisme standard d'oxydation à quelques variations près. Bien souvent, les deux mécanismes se superposent et ne peuvent être facilement discernables.

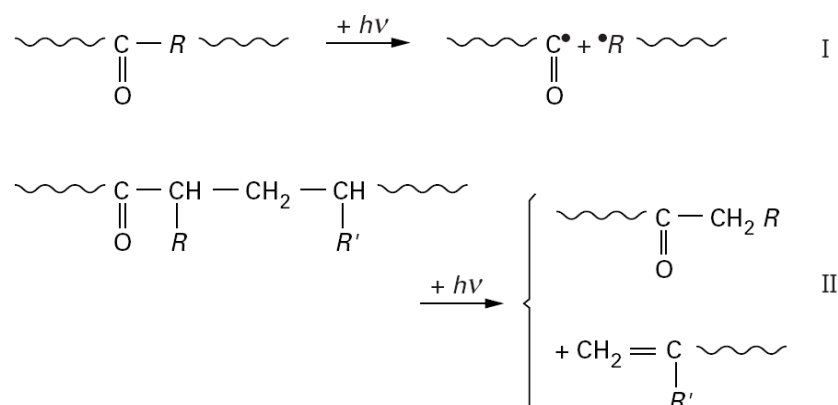
Les **énergies d'activation** liées aux réactions de photo-oxydation sont faibles (en comparaison à celle mesurées en thermo-oxydation).

Les **hydroperoxydes sont très instables**, d'où un caractère auto-entretenu de la cinétique de photo-oxydation. C'est le cas de la photolyse, déjà abordée précédemment :

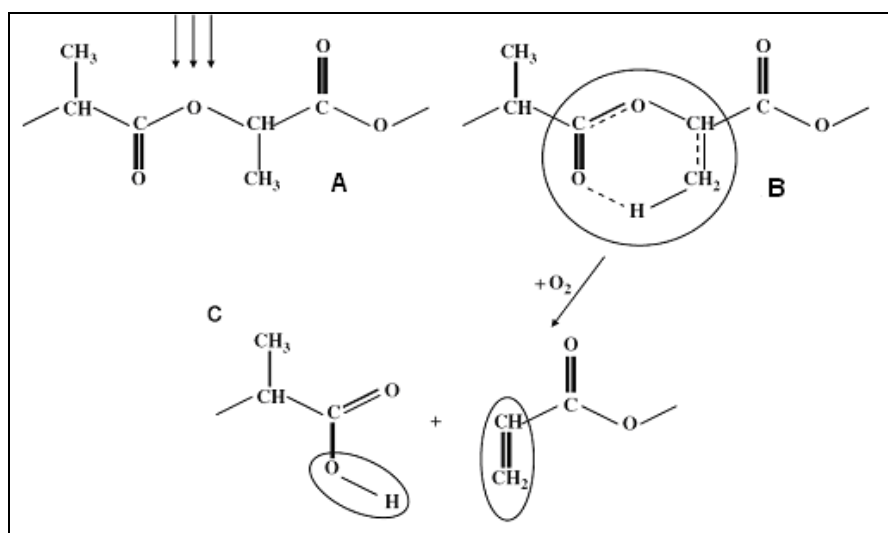


Les groupements carbonyles formés, produits dans les réactions de terminaison, sont également photoréactifs (Verdu, 2005). On cite en particulier les mécanismes de Norrish (I) et

(II). Ces deux mécanismes conduisent à des coupures du squelette macromoléculaire dont les effets s'ajoutent à ceux déjà connus de la coupure  $\beta$  des radicaux alcoxydes. Les carbonyles contribuent, au moins via le mécanisme de la Figure A.4 et A.5, au caractère autoentretenu de la réaction. Dans le cas du PLA le mécanisme de Norrish 2 pas reconnu comme étant le mécanisme prépondérant (Gardette, 2011), mais semble être possible dans le cas de vieillissements photo-chimiques sous rayonnements hautement énergétiques tels que des rayonnements UV-C par exemple.



**Figure A. 4 : Photo-oxydation selon les mécanismes de Norrish (I) & (II)**



**Figure A. 5 : Photo-oxydation du PLA selon un mécanisme de Norrish (II) (Ikada, 1997).**

**(a) irradiation d'une chaîne de PLA; (b) excitation photo-physique; (c) réactions d'oxydation et de coupure des chaînes de PLA.**

La prédiction rationnelle des durées de vie des matériaux soumis uniquement à un vieillissement photo-chimique exige l'établissement d'un modèle cinétique de la dégradation, qui devrait prendre en compte au moins :

- le spectre de la source, qui doit être adapté au spectre de photosensibilité du polymère
- l'intensité lumineuse reçue à la surface des échantillons
- la température
- les fluctuations dans le temps de ces différents paramètres

C'est donc un « plan d'expérience », et non une expérience unique, qui peut conduire au modèle souhaité. La méthode la plus couramment utilisée consiste à prendre seulement en compte l'énergie intégrée sur la totalité de la période d'exposition. Cependant, dans le cas général, les effets de la température ne peuvent pas être ignorés. La meilleure méthode consisterait à partir de l'équation exprimant la vitesse  $v$  de variation d'une propriété  $v$ : (ou de la concentration d'une espèce) tel que présenté dans l'équation 4 :

$$v = v_0 I^\alpha \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Eq.4})$$

Avec :  $I$  le flux énergétique reçu (fonction du temps  $t$ , en  $\text{photons}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , ou  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$  par exemple),  $T$  la température (en Kelvins),  $v_0$ ,  $\alpha$  et  $E$  des grandeurs caractéristiques du matériau.

Par ailleurs, il faut remarquer que **d'autres facteurs sont susceptibles de jouer un rôle** dans la dégradation des matériaux lors de tests accélérés (cycles jour-nuit, présence d'humidité...). Par exemple, dans le cas de processus d'oxydation contrôlés par la diffusion de  $\text{O}_2$ , l'alternance jour-nuit peut permettre une augmentation de la dégradation (ex : PVC, ou PE) (*Vogt, 2009*). Les effets de l'eau peuvent, indépendamment des dégradations par hydrolyse, s'ajouter à ceux de la lumière. En effet, la plastification par l'eau peut favoriser la diffusion d' $\text{O}_2$ . De plus, le lavage des surfaces par la pluie peut accélérer la migration d'adjuvants par extraction.

Le vieillissement sous rayonnement UV du PLA a récemment été abordé par la communauté scientifique. En effet, depuis que ce matériau a pénétré le marché des plastiques de commodités, grâce à ses propriétés mécaniques, sa résistance à tous types de vieillissements climatiques est étudiée. Le vieillissement du PLA sous différentes sources lumineuses est, d'ores et déjà, traité dans la littérature (*Yasuda, 2010*), bien que des divergences existent concernant les mécanismes réactionnels impliqués.

- Lampe au mercure à moyenne pression ( $\lambda=250\text{-}400\text{ nm}$ , max.  $365\text{ nm}$ ) (*Ikada, 1997*)
- Lampe au Xe (*Ikada, 1999*)
- Lampe UV à longues longueurs d'ondes ( $365\text{ nm}$ ) (*Ho, 1999-b*)
- Lampe « continuous wave » Xe/Hg ( $\lambda=356\text{ nm}$ ) (*Sakai, 2001*)

- Lampe à lumière noire ( $\lambda=300-400$  nm) (*Osawa, 2001*)
- Lampe pulse (laser eximer) Xe-F ( $\lambda=351$  nm) (*Sakai, 2002*)
- (open flame) lampe à arc de carbone ( $\lambda=300-800$  nm) (*Tsuji, 2006-b*)
- Lampe à moyenne pression de Hg dans l'air (*Ikada, 1992*)
- Lampe de stérilisation UV-C, (lampes de 15 W,  $\lambda_c = 253.7$  nm),  $P = 0.05 - 0.44 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$  (*Yasuda, 2010*)





# ANNEXE 3 :

## Techniques expérimentales de caractérisation utilisées

### I. Techniques de caractérisation chimique

#### I.1. Chromatographie par perméation de gel ou d'exclusion stérique (CES)

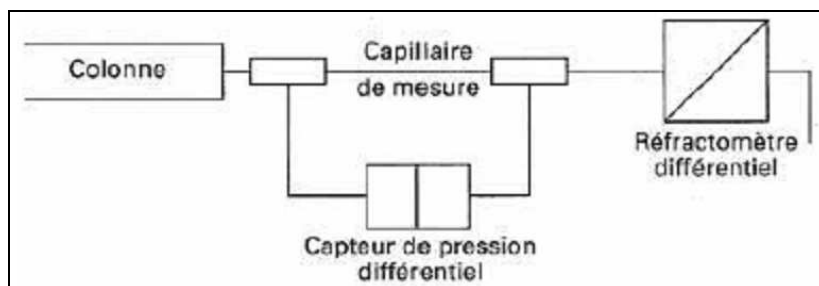
##### I.1.1. Principe

Les macromolécules présentent presque systématiquement une hétérogénéité considérable de longueurs de chaînes (caractérisées par le degré de polymérisation, nombre de motifs élémentaires enchaînés entre eux). L'échantillon de polymère est polymoléculaire. L'établissement d'une courbe de distribution de taille d'un échantillon polymère suppose le fractionnement de ce dernier en fractions aussi petites que possible. La technique de fractionnement est fondée sur les différences de dimensions moléculaires de ces espèces que l'on fait passer, en solution, à travers une colonne de gel poreux. La chromatographie par perméation de gel (GPC) ou Chromatographie d'Exclusion Stérique (ou exclusion par la taille) noté CES dans la suite, est de loin, la plus utilisée.

##### *I.1.1.1. Chromatographie par perméation de gel classique*

Il s'agit en fait d'un fractionnement en fonction de la taille des différentes macromolécules, obtenu en éluant une solution de polymère (phase mobile) sur un gel poreux, en équilibre thermodynamique avec le solvant et constituant la phase stationnaire.

Le chromatographe CES est constitué d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'un jeu de colonnes (contenant le gel poreux) et d'un détecteur de concentration (typiquement un réfractomètre) disposés dans cet ordre. De plus, un système informatique connecté à des logiciels, assure l'acquisition et le traitement mathématique des données (Figure A.6).



**Figure A. 6 : Représentation du viscosimètre à simple capillaire (Waters 150CV)**  
(Grenier-Loustalot, 1996)

### 1.1.1.2. Calcul des masses molaires

Le calcul des masses molaires par chromatographie par exclusion stérique classique est basé sur le fractionnement des macromolécules par rapport à leur taille. A cet effet, l'utilisation d'étalons (dont la distribution des longueurs de chaîne est étroite et connue) est nécessaire, et permet l'établissement d'une courbe d'étalonnage  $\log(M_i) = f(V_i)$ .

Chaque fraction « i » correspond à un volume d'élution donné «  $V_i$  » et son intensité «  $I_i$  » est, elle, proportionnelle à la concentration «  $C_i$  » de cette fraction. La masse molaire «  $M_i$  » de chaque fraction « i » est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage  $\log(M_i) = f(V_i)$ .

La distribution des masses molaires est représentée, après normalisation, par les variations de «  $C_i$  » en fonction de  $\log(M_i)$  et les différentes masses molaires moyennes, représentatives de cette distribution, peuvent alors être calculées. Plusieurs valeurs sont typiquement représentées, la masse molaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$ , viscosimétrique  $\bar{M}_v$ , en poids  $\bar{M}_w$  et de centrifugation  $\bar{M}_z$ . Les Equations 1 détaillent leur calcul :

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{\sum_i C_i}{\sum_i C_i M_i} & \bar{M}_v &= \left[ \frac{\sum_i C_i M_i^a}{\sum_i C_i} \right]^{1/a} \\ \bar{M}_w &= \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} & \bar{M}_z &= \frac{\sum_i C_i M_i^2}{\sum_i C_i M_i} \end{aligned} \quad (\text{Eq.1})$$

L'indice de polymolécularité est l'équivalent de l'écart type en statistique et caractérise la distribution des chaînes. Ce dernier, noté  $I$ , est défini par le rapport de  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ . Classiquement, si  $I = 1$  on considère que les polymères ont une distribution très étroite et si  $I > 2,5$  la distribution est très large. Les masses molaires moyennes, s'écartent d'autant plus les unes des autres que l'hétérogénéité du polymère est grande tout en restant dans l'ordre suivant :  $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z$

### I.1.2. Conditions de caractérisation par CES

Les masses molaires moyennes en nombre sont déterminées sur une chromatographie d'exclusion stérique Waters équipée d'une colonne ayant pour phase stationnaire du gel polystyrène/divinylbenzène sphérique hautement réticulé, la phase mobile est du tétrahydrofurane (THF), le débit est de 1 cm<sup>3</sup>/min et une température de 30 °C. Typiquement, 10 mg de polymère sont dissouts dans 2 cm<sup>3</sup> de solvant THF et la solution obtenue est filtrée à l'aide de filtre Millipore ayant une sélectivité de 0,45 mm. 20 mL de ce filtrat sont alors injectés. Le détecteur utilisé est un refractomètre Waters-410 et les mesures sont exprimées par rapport à des références polystyrène. Pour cette étude, les essais ont été réalisés au Centre de Recherche sur les Biopolymères Artificiels (CRBA) de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM) (UMR CNRS 5247) de la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

## I.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

### I.2.1. Principe

Cette technique non destructive de mesure spectroscopique permet d'identifier les modifications de structure chimique d'un matériau (organique ou inorganique), comme par exemple l'évolution de groupements fonctionnels.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'interprétation des fonctions chimiques présentes dans le matériau s'effectue via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques (*Gordon, 1989*). Le domaine infrarouge moyen entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>, correspond à un des domaines de l'énergie de vibration des molécules. Lorsque l'énergie

apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et la diminution de l'intensité réfléchié ou transmise sera alors enregistrée.

La fréquence d'oscillation dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison chimique entre ces atomes, elle est caractéristique d'un groupement chimique. Toutefois l'absorption du rayonnement IR dépend aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie (*Colthup, 1975*). Par conséquent, à une molécule de composition chimique donnée correspond une bande d'absorption caractéristique permettant de l'identifier.

### I.2.2. Préparation des échantillons et conditions d'essai

Deux types de manipulations ont été réalisés pour les solutions de polymère et les films obtenus par calandrage.

Pour les solutions de polymère dans le chloroforme, une fine épaisseur est déposée sur les pastilles de KBr vierge avant d'être rapidement séchés à l'aide d'un sèche-cheveux. Préalablement, 200 mg de bromure de potassium sont stockés à 100 °C pendant 8 h, avant d'être pressé à 200 MPa pendant 2 minutes, afin d'obtenir les pastilles de KBr transparentes en moyen IR. Les films déposés à la surface des pastilles de KBr, sont analysés par absorption et ont pour référence le signal de la pastille de KBr vierge.

Pour les films obtenus par calandrage, les mesures sont directement réalisées par transmission sur des échantillons de 8,5 cm x 1 cm. Dans ce cas, les spectres obtenus ont pour référence le signal du porte échantillon vide.

Dans les deux cas, l'analyse est effectuée entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , 32 scans sont réalisés avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS66, basé sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson.

## I.3. Mesure de la fraction soluble

Pour déterminer le degré de réticulation de certains échantillons de P(L)LA/TAIC partiellement réticulés, il est possible de réaliser des mesures de fractions extraites par solvant. Cette méthode ne permet pas d'accéder directement à la densité de réticulation, mais permet une comparaison qualitative des échantillons. L'extraction est réalisée à chaud par Soxhlet. Cette méthode étant assez lente, les extractions ont été réalisées dans 100 mL de chloroforme pendant 7 h sous agitation. Des essais plus longs n'ont pas montré d'augmentation significative de la fraction extraite.

## II. Techniques de caractérisation mécanique

Plusieurs types d'essais mécaniques ont été effectués : la traction uniaxiale, le choc Charpy non-entaillé, la rhéologie en fondu et l'analyse thermomécanique dynamique.

### II.1. Traction uniaxiale

#### II.1.1. Principe

Les essais de traction consistent en la mesure de la contrainte exercée par un échantillon en fonction de sa déformation. Ce test permet d'accéder aux caractéristiques de base du matériau (module de Young, contrainte maximale en traction, contrainte à la rupture, élongation au seuil de plasticité et élongation à la rupture). Les éprouvettes sont testées en position verticale et maintenues dans cette position par le biais de mors serrant leurs extrémités. Le mors supérieur est relié à une traverse mobile dans le sens vertical alors que le mors inférieur est relié au bâti fixe.

Les éprouvettes sont soumises à une sollicitation uniaxiale à vitesse constante : la traction. Un capteur de force adapté au matériau mesure la force nécessaire pour permettre d'allonger l'éprouvette jusqu'à la rupture. Ainsi, il est possible d'obtenir la contrainte supportée par l'échantillon (force mesurée rapportée à la section de l'éprouvette) en Pa en fonction de l'allongement exprimé en % de la longueur initiale. Les courbes obtenues, permettent d'accéder à plusieurs grandeurs caractéristiques telles que :

- *Et, le module de Young ou module d'élasticité en traction.* Il est calculé à partir de la pente de la courbe pour de faibles déformations, c'est-à-dire, dans le domaine élastique (typiquement compris entre 0,05% et 0,25% de déformation).

- $\sigma_y$  et  $\epsilon_y$ , *la contrainte et la déformation au seuil d'écoulement.* C'est la plus petite contrainte et la plus petite déformation à partir desquelles une augmentation de la déformation se produit sans accroissement de la contrainte

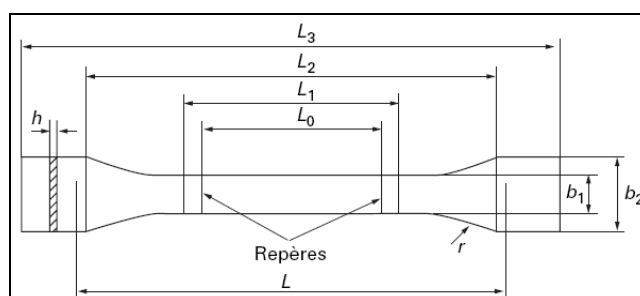
- $\sigma_r$  et  $\epsilon_r$ , *la contrainte et la déformation à la rupture.* C'est la contrainte et la déformation mesurées au moment où le matériau rompt.

#### II.1.2. Appareillage et conditions d'essais

Deux types d'éprouvettes sont utilisés selon que la méthode de mise en forme soit l'injection ou le calandrage.

Les essais de traction sur des éprouvettes normalisées type ISO-1A moulées par injection sont effectués selon la Norme ISO 527-2 (Figure A.7 et Tableau A.1). La longueur utile est 80 mm et la section utile est de  $10 \times 4 \text{ mm}^2$ . Les éprouvettes sont conditionnées, après injection, à 22-24 °C durant 72h avant d'être testées. Elles sont sollicitées sur une presse Zwick Z010, équipée de mors pneumatiques et d'un capteur de force de 10 kN. Pour ces éprouvettes, la mesure du module de Young (GPa), conformément à la norme ISO 527 (en se référant aux consignes adaptées aux polyesters), se fait à une vitesse de sollicitation de 0,5 mm/min. Un extensomètre Zwick « clip-on » incrémental permet de mesurer avec précision l'allongement de la partie utile de l'éprouvette. Cinq essais au minimum doivent être effectués. La mesure de la contrainte maximale (éventuellement au seuil) et de l'élongation à la rupture des éprouvettes ISO-1A, se font également selon la norme ISO 527-2 (en se référant de nouveau aux consignes adaptées aux polyesters). Les éprouvettes sont sollicitées avec une vitesse de traction de 50 mm/min. Cinq essais au minimum sont également réalisés.

Dans le cas des films obtenus par calandrage, les éprouvettes sont d'abord découpées à l'aide d'un emporte pièce, conforme à la norme ASTM-638 (Tableau A.1) de façon à obtenir une haltère. On remarque que les films à base de P(L)LA pur sont assez fragiles et que leur découpage entraîne des contraintes qui sont visibles à l'œil (présence de traces blanches sur les bordures). La méthode de découpage des haltères a été mise au point en comparant la reproductibilité des essais par rapport aux zones de prélèvement sur les films calandrés. En effet, l'expérience a montré que les haltères découpées au centre du film étaient moins reproductibles que celles prélevées sur les bords. De plus, la vitesse de traction est en conformité avec la norme ASTM-638 et est adaptée à la fragilisation des films au cours des vieillissements et fixée à 25 mm/min pour l'ensemble des tests mécaniques.



**Figure A. 7 : Principales dimensions du type d'éprouvette 1A correspondant à la norme ISO 527-2 (Krawczak, 1999)**

**Tableau A. 1 : Principales caractéristiques du type d'éprouvette ISO-1A et ASTM-type 4 d'après les normes ISO 527-2 et ASTM-638 respectivement (Krawczak, 1999)**

En mm		ISO-1A	ASTM-type 4
Longueur totale	$L_3$	$\geq 150$	$\geq 115$
Longueur partie calibre	$L_1$	$80 \pm 2$	33
Rayon r 20 à 25	r	20 à 25	14
Distance initiale entre mâchoires L $115 \pm 1$ 50	L	$115 \pm 1$	65
Distance entre parties larges à faces parallèles	$L_2$	104 à 113	60
Largeur aux extrémités	$b_2$	$20 \pm 0,2$	19
Largeur partie étroite	$b_1$	$10 \pm 0,2$	6
Épaisseur recommandée	h	$4 \pm 0,2$	$\sim 0,15$
Longueur de référence	$L_0$	$50 \pm 0,5$	25

## II.2. Choc Charpy

### II.2.1. Principe

La résistance au choc correspond à l'aptitude d'un matériau à absorber l'énergie au cours d'une rupture d'un échantillon, lors d'une sollicitation à fréquence élevée. Plusieurs types de tests existent : entre autres, le choc Charpy et le choc Izod. Dans les deux cas, deux variantes sont rapportées selon que les barreaux soient entaillés ou non-entaillés. Le percuteur utilisé doit fournir une énergie suffisante à la rupture du matériau.

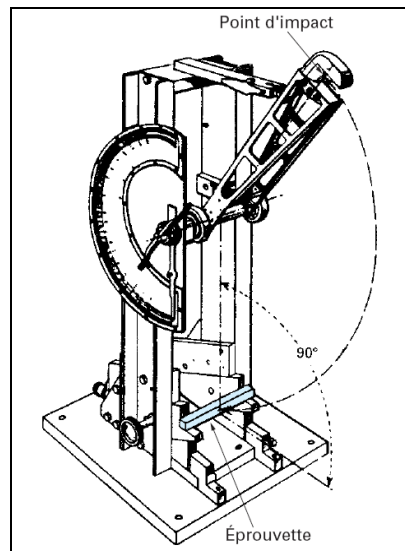
Un pendule est lâché d'une hauteur  $h_0$ , percute et fracture l'échantillon puis remonte à une hauteur  $h_1$ . L'énergie  $W$  nécessaire à la rupture du matériau correspond à la perte d'énergie potentielle du pendule égale à  $mg.(h_0-h_1)$ , où  $m$  est la masse du pendule et  $g$  l'accélération terrestre,  $h_0$  et  $h_1$  respectivement les hauteurs à  $t_0$  et  $t_{\text{final}}$ . Cette énergie divisée par la section  $S$  de l'éprouvette permet d'obtenir une résistance au choc ou résilience  $R$  calculée en  $\text{kJ/m}^2$ .

### II.2.2. Appareillage et conditions d'essais

Les éprouvettes sont conditionnées, après injection, à 22-24 °C durant 72h avant d'être testées. Les mesures sont effectuées sur un mouton-pendule Zwick 5102 suivant la norme ISO



179 relative au choc Charpy (Figure A.8). Les éprouvettes ont les dimensions suivantes: 80×10×4 (en mm) et sont prélevées dans la partie linéaire des haltères. Selon les échantillons, plusieurs types de pendules sont utilisés (pendules de 2, 5, 4 ou 7 J). La distance entre appuis est de 62 mm. Des tests Charpy non entaillé ont été réalisés pour une meilleure comparaison ultérieure des résultats à ceux issus de la caractérisation de composites. En effet, dans le cas de composites à base de fibres de verre, il est plus conventionnel de ne pas réaliser d'entaille.



**Figure A. 8 : Machine d'essai de choc pendulaire (mouton-pendule) (*Krawczak, 1999*)**

## II.3. Rhéométrie rotative sur des mélanges fondus :

### II.3.1. Principe

Un rhéomètre a pour objet de déterminer les propriétés rhéologiques d'un matériau (c'est-à-dire la relation contrainte-déformation). A cet effet, les déformations de ces matériaux sous l'action de contraintes sont suivies. Les mesures rhéologiques peuvent être réalisées aux grandes déformations pour caractériser les propriétés d'écoulement des matériaux, ou bien aux faibles déformations pour caractériser leurs propriétés au repos.

La détermination des propriétés dites viscoélastiques passe par la mise en place de cisaillements oscillatoires de faible amplitude et de fréquence (ou pulsation)  $\omega$ . Lors de ces tests, la contrainte  $\sigma$  et la déformation  $\gamma$  évoluent de façon sinusoïdale. Le domaine linéaire correspond à la zone de déformation dans laquelle le produit peut être déformé sans modification de sa structure microscopique. Dans ce domaine, qui correspond aux plus petites déformations, l'amplitude de la contrainte et celle de la déformation restent proportionnelles. La déformation et la contrainte sont alors deux fonctions sinusoïdales du temps, de même fréquence  $\omega$ , mais avec un décalage de phase  $\delta$ , appelé angle de perte, compris entre 0 et  $\pi/2$  :

$$\gamma = \gamma_0 \cos \omega t \quad (\text{Eq.2})$$

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (\text{Eq.3})$$

Le formalisme des nombres complexes permet de déterminer les composantes du module complexe :

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Eq.4})$$

où le module conservatif  $G'$  (en Pa) traduit la composante élastique du milieu :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (\text{Eq.5})$$

et où le module dissipatif  $G''$  (en Pa) traduit le caractère visqueux du milieu :

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (\text{Eq.6})$$

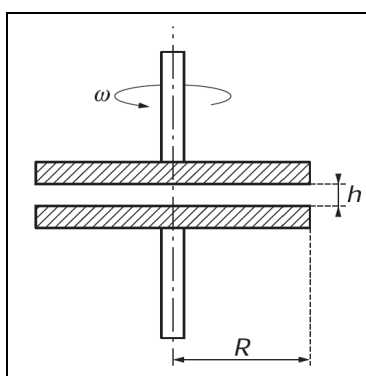
La tangente de l'angle de perte  $\delta$ , sans dimension, est définie comme le rapport

:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Eq.7})$$

La variation de la fréquence  $\omega$  permet d'obtenir des spectres en fréquence  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  caractéristiques de la structure du produit. De plus, la variation de l'amplitude de la contrainte ou de la déformation permet de déterminer les limites du domaine de linéarité.

Un rhéomètre permet de mesurer la viscosité absolue sur certaines gammes de vitesses de déformation. Les rhéomètres rotatifs mettent en jeu des écoulements bien définis, utilisant généralement les géométries de cylindres coaxiaux (cône-plan ou plan-plan). La géométrie plan-plan que nous avons utilisée, est donnée en Figure A.9. Pour une vitesse de rotation donnée, le gradient de vitesse peut être calculé afin d'accéder aux fonctions viscosimétriques.



**Figure A. 9 : Schéma de principe d'un rhéomètre plan-plan**

### II.3.2. Appareillage et conditions d'essai

Un rhéomètre de la gamme “Advanced Rheology Expended System” (ARES) de la société Rheometrics Scientific (équipé du logiciel RSI Orchestrator) est utilisé afin d'étudier le comportement linéaire et non linéaire des matériaux fondus. L'ARES est contrôlé en contrainte, et utilise un « transducteur » pour mesurer le couple sur une gamme de 2 à 2000 g. Les échantillons sont séchés pendant 12 h à 50 °C sous pression réduite, à l'aide d'une pompe à palette.

Pour les mélanges non réticulés, des plateaux en aluminium de 25 mm de diamètre sont utilisés. La distance entre plateaux est de 1 mm et la température est de 170 °C. Les tests

sont réalisés sur des morceaux d'haltère. Une fois que le four est stabilisé en température, l'échantillon est introduit et laissé 3 min à la température de consigne. Puis un protocole de fixation de l'entrefer est appliqué afin d'obtenir une épaisseur de 1 mm. Les surplus sont retirés et le test est lancé une fois la température de consigne stabilisée.

Pour les mélanges ne relaxant pas rapidement à l'état fondu, qualifiés de hautement branchés, des plateaux en aluminium de 9 mm de diamètre sont utilisés. La distance entre les plateaux est de 4 mm et la température de 170 °C. Les tests sont réalisés sur des pastilles usinées (4 mm d'épaisseur, 9 mm de diamètre) par polissage à partir d'haltères injectées. Une fois le four stabilisé en température, l'échantillon est introduit et laissé 3 min à la température de consigne. Puis un protocole de fixation de l'entrefer est appliqué afin d'obtenir une épaisseur de 4 mm (absence de forces rémanentes). Le test est alors lancé.

Différents types de tests sont réalisés.

Dans un premier temps, une étude du vieillissement à 170 °C à fréquence constante de  $6,28 \text{ rad.s}^{-1}$  ( $2\pi /s$ ) a été menée. Il apparaît que la tenue au vieillissement des polyesters étudiés est bonne pour tous les échantillons, même pour des durées de plus de 25 min. Cela montre également que les conditions de séchage sont suffisantes pour prévenir tout type de dégradation liée à la présence d'eau.

Dans un second temps, un test de linéarité, à l'aide d'un balayage en contrainte, à fréquence de sollicitation constante (10 rad/s).

Enfin, des tests en cisaillement dynamique, par balayage de fréquence (0,2 à 20 rad/s) et des tests en cisaillement continu, par balayage des vitesses de cisaillement (0,02 à 20  $\text{s}^{-1}$ ). Les résultats sont présentés dans le chapitre 3.

## **II.4. Analyse ThermoMécanique Dynamique (DMTA)**

### **II.4.1. Principe**

La DMTA est une technique d'analyse couramment utilisée lors de l'étude des polymères. Elle permet d'extraire les propriétés mécaniques d'un matériau viscoélastique en fonction de la température. Elle met en jeu des essais mécaniques utilisant des modes de sollicitations variés : flexion trois points, traction-compression, torsion, cisaillement entre plateaux parallèles, simple ou double encastrement et rend compte de l'évolution de la réponse du matériau sous sollicitations harmoniques « hors résonance ». Du fait de sa large gamme de fréquences accessibles, la DMTA est particulièrement bien adaptée à l'étude de la

dynamique de chaîne des polymères (*Degallaix, 2007*). Lors d'une analyse thermomécanique, une sollicitation dynamique est appliquée à un échantillon permettant de caractériser les phénomènes de relaxation associés à des transitions du type transition vitreuse par exemple.

Le principe de la méthode consiste à appliquer une contrainte périodique et mesurer la déformation correspondante. La réponse en amplitude apparaît avec un décalage ( $\delta$ ) dans le temps, dû aux propriétés visqueuses des polymères (*Degallaix, 2007*). Il en résulte un module complexe ( $E^* = E' + iE''$  en traction compression,  $G^* = G' + iG''$  en torsion) qui peut être divisé en deux composantes.  $E'$  et  $E''$  (ou  $G'$  et  $G''$  en cisaillement) sont les composantes élastique et anélastique respectivement appelées module de stockage et de perte.  $E'$  (et  $G'$ ) traduit le comportement élastique conservatif du matériau. La partie imaginaire  $E''$  (et  $G''$ ) caractérise le comportement visqueux du matériau. Le rapport entre ces deux composantes  $\tan(\delta) = E''/E'$  est le facteur de perte (ou angle de perte). L'ensemble des études montre une forte dépendance du comportement viscoélastique à certains paramètres, principalement la température et la fréquence des sollicitations. Dans cette étude, le module de perte  $E''$  ainsi que le facteur de perte  $\tan(\delta)$  sont suivis à l'aide d'une DMTA.



**Figure A. 10 : Photographie d'un DMTA (Métravib VA815-RDS)**

De plus, la plupart des dispositifs commerciaux utilisent un système de mesure de déplacements LVDT (Linear Variable Differential Transformer) où les variations d'induction d'une bobine sont détectées (Figure A.10) (*Speyer, 1994*). Les mesures d'allongement peuvent également être effectuées par des dispositifs optiques (*Dugas, 1993*).

## II.4.2. Appareillage et conditions d'essai

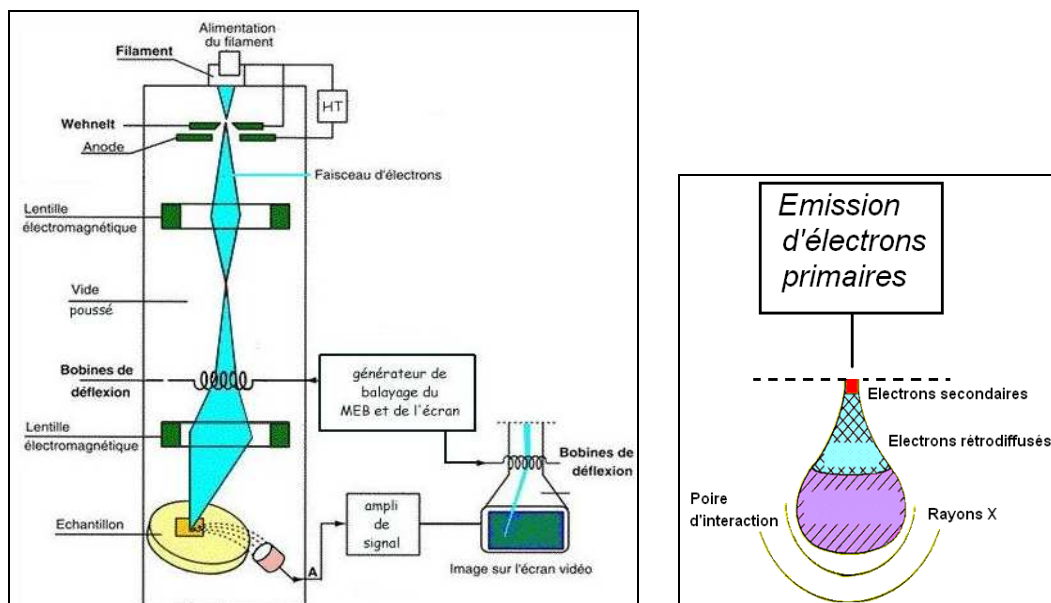
Les propriétés thermomécaniques dynamiques ont été étudiées à l'aide d'un VA 815 RDS de la société Metravib avec une vitesse de chauffe de 3 °C/min, sur une plage de température de -100 à 120 °C. Les éprouvettes sont conditionnées, après injection, à 22-24 °C durant 72h avant d'être testées. Les échantillons ( $40 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) sont testés en utilisant une fréquence constante de 5 Hz et une amplitude d'oscillation de 5-10  $\mu\text{m}$  en mode traction/compression. Les variations, en fonction de la température, du module de conservation  $E'$ , du module de perte  $E''$  et du facteur de perte  $\tan(\delta)$  sont rapportées. De même, le maximum du pic  $\tan(\delta)$  est relié à la relaxation mécanique principale (relaxation- $\alpha$  reliée à la température de transition  $T_V$ ). Chaque test est réalisé en double.

## III. Techniques de caractérisation microstructurale

### III.1. Microscopie électronique à balayage

#### III.1.1. Principe

La microscopie électronique à balayage, notée MEB, permet d'observer la structure des matériaux à des agrandissements pouvant être de l'ordre de 500 000, grâce aux interactions électron-matière. Pour cela, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons dans une enceinte sous pression réduite (Figure A.11). Le faisceau d'électrons émis par la sonde provoque l'apparition de plusieurs rayonnements résultants des interactions électron-matière : des rayons X, des électrons secondaires, des électrons Auger, des électrons transmis et rétrodiffusés, de la catholuminescence et enfin un courant absorbé. Les électrons secondaires sont captés par un détecteur et transformés en signaux électriques. Ces électrons proviennent de la surface (quelques Å) de l'échantillon analysé. On obtient ainsi une image de la surface avec une bonne profondeur de champs.



**Figure A. 11 : Schéma de principe d'un MEB et d'une poire d'interaction due au bombardement d'électrons primaires**

### III.1.2. Appareillage

Le MEB utilisé est un microscope électronique à balayage environnemental QUANTA 200 FEG (de la compagnie FEI), pourvu d'un canon à effet de champ.

Les matériaux étant sensibles à l'hydrolyse, les granulés sont préalablement séchés afin d'éliminer toutes traces d'eau avant d'être soumis au rayonnement électronique. Le séchage est réalisé sous pression réduite (à l'aide d'une pompe à palette) 12 h à 50 °C. Les haltères sont fracturés sous azote liquide et collés à des plaques en aluminium. De plus, afin de limiter la dégradation des matériaux au cours de l'analyse, une fine couche de carbone (15 nm en moyenne) est déposée sur les faciès de rupture à l'aide d'un évaporateur de carbone, CED-030 (Balzers). Les conditions de dépôt sont les suivantes  $P=10^{-2}$  mbar, 15 min.

Les conditions d'observations mises au point pour ces matériaux, afin d'en limiter la dégradation, sont les suivantes : haut vide ( $10^{-7}$  Torr), faible tension pour le faisceau d'électron (2-5 kV) et une distance d'observation de 8 mm.

## III.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

### III.2.1. Principe

La DSC est une méthode d'analyse thermique permettant de déterminer les variations d'énergie issues de processus survenant durant la chauffe ou le refroidissement d'échantillons. Les flux de chaleur ainsi que les cinétiques de chauffe peuvent être contrôlés simultanément. Les mesures calorimétriques obtenues sont comparées à celles d'une référence, inerte thermiquement, placée dans la même enceinte et subissant le même traitement thermique (Figure A.12). Les différences de flux thermiques, entre ces deux éléments, mesurées par un ensemble de thermocouples vont être directement compensées par apport d'énergie à l'échantillon étudié.

Les phénomènes énergétiques observés peuvent ensuite être associés à une transition thermique du matériau ou à une réaction chimique. On distingue principalement les changements endothermiques (fusion par exemple) de ceux qui sont exothermiques (cristallisation par exemple). De plus, les variations de capacité calorifique peuvent également être enregistrées. Ces dernières permettent notamment de distinguer la transition vitreuse des matériaux.

Ces données calorimétriques sont représentées en fonction de la température ou du temps (courbe de puissance calorifique). Les essais peuvent être réalisés en condition inerte (hélium, azote, argon) ou active (oxygène, air...). Il est donc possible de mesurer les états énergétiques liés à l'évolution de la phase cristalline du polymère tels que le pic de fusion et le pic de cristallisation froide, l'évolution de la phase amorphe avec la température étant caractérisée par la transition vitreuse.

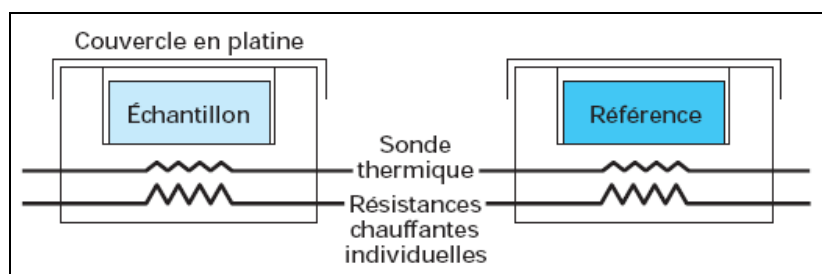


Figure A. 12 : Schéma de principe d'une DSC



### III.2.2. Appareillage et conditions d'essai

Les mesures sont menées à l'aide d'une DSC Pyris Diamond Perkin Elmer. Avant la réalisation des mesures, la ligne de base est établie à l'aide de deux capsules vides. Afin d'éviter l'oxydation, un flux d'azote circule autour des échantillons durant les analyses. Les échantillons sont chauffés de  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Seule la première montée est analysée, afin de déterminer le taux de cristallinité des échantillons.

Pour chaque mesure, une quantité de matière comprise entre 6 et 8 mg est prélevée au cœur des éprouvettes. Les capsules utilisées sont des capsules standards en aluminium. Trois essais sont réalisés afin de pouvoir apprécier l'écart type des données. Les enthalpies sont mesurées à l'aide du logiciel Pyris 8.0.

### III.2.3. Calcul du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité ( $X_c$ ) des polyesters est calculé à partir de l'Equation 8:

$$X_c(\%) = 100 \times \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\omega \Delta H_m^0} \quad (\text{Eq.8})$$

Où  $\Delta H_m$ ,  $\Delta H_m^{\circ}$  et  $\Delta H_{cc}$  (en J/g de polymère) et  $\omega$ , sont respectivement l'enthalpie de fusion, l'enthalpie de fusion du cristal parfait, la cristallisation à froid et la fraction massique dans le mélange du composant considéré.

Les valeurs utilisées sont  $\Delta H_m^{\circ}(\text{P(L)LA}) = 93,7\text{ J/g}$  (Fisher, 1973) et  $\Delta H_m^{\circ}(\text{PeCL}) = 139\text{ J/g}$  (Crescenzi, 1972) et  $\Delta H_m^{\circ}(\text{PBS}) = 110,3\text{ J/g}$  estimé à partir de la méthode de calcul proposée par Van Krevlen, basée sur la contribution des groupements chimiques (Van Krevelen, 1990).

## IV. Techniques de vieillissement des matériaux

Un grand nombre de test de vieillissement ont été développés, en fonction des applications finales visées (Singh, 2008). Parmi ces tests, on distingue ceux qui sont à base de vieillissements naturels de ceux qui sont à base de vieillissements artificiels. Les essais de vieillissement naturels, permettent de connaître la durée de vie d'un matériau donné dans des conditions environnementales naturelles définies (température, humidité, exposition au soleil...). L'inconvénient de cette approche est que la durée de tels tests peut être de plusieurs

mois et les tests sont assez peu transposables à d'autres conditions de vieillissement naturel (Day, 1998 ; Marks, 1978).

Les tests artificiels tentent de recréer les conditions externes en contrôlant un nombre limité de paramètres. Ces tests de vieillissement, quoique plus rapides, ne peuvent simuler parfaitement les conditions naturelles (exposition au soleil, aux microorganismes...), ils sont pourtant très régulièrement préférés aux vieillissements naturels pour leur aisance de mise en œuvre et leur reproductibilité. Il faut cependant être conscient que l'accélération du vieillissement, par l'amplification d'un ou plusieurs facteurs de dégradation, peut générer des phénomènes parasites, qui ne sont pas susceptibles de se produire en conditions naturelles (cinétiques réactionnelles différentes, mécanismes réactionnels différents ...). Cela implique de choisir avec rigueur un type de vieillissement accéléré en fonction d'un type d'application donné, en se basant sur des essais de corrélation avec les dégradations obtenues en conditions réelles d'utilisation. Bien souvent, même les vieillissements accélérés les plus simples impliquent des biais (Quackenbos, 1967 ; Davis, 1983 ; Gugumus, 1985, Kockott, 1989 ; Brown, 1991 ; White, 2004), et la détermination d'un facteur de corrélation entre vieillissement artificiel et vieillissement naturel est impossible (ASTM, 1989, Martinovich, 1967).

Afin de caractériser la tenue à l'hydrolyse, un test de vieillissement hygrothermique accéléré (température et humidité fortement augmentées en absence de tout photovieillissement) est réalisé, en basant ce choix sur des études antérieures concernant des composites à base de polyesters (Day, 1998).

Concernant la résistance au photovieillissement, deux types de vieillissements sont réalisés, le photovieillissement en conditions sèches (SEPAP), et le photovieillissement en conditions humides (ARTACC). Enfin, des tests de vieillissement thermique accélérés ont également été effectués.

## **IV.1. Test hygrothermique en humidité relative**

### **IV.1.1. Principe**

Le test hygrothermique consiste à faire vieillir thermiquement des éprouvettes dans une atmosphère saturée d'humidité, permettant également un vieillissement par hydrolyse. Dans de telles conditions, des informations pouvant correspondre à des vieillissements naturels de plusieurs années sont obtenues, en seulement quelques jours (Tsuji, 1998). Les

paramètres suivis au cours du vieillissement sont l'absorption d'eau, les variations de propriétés mécaniques, de cristallinité et de masse moléculaire moyenne en nombre.

#### IV.1.2. Appareillage et conditions de vieillissement

Des haltères sont vieillis dans un autoclave Sanoclav, d'une capacité de 20 L (Figure A.13). La température de vieillissement est volontairement fixée au-dessus de la température de transition vitreuse du P(L)LA de façon à accélérer au mieux tout processus de vieillissement impliquant la diffusion d'eau, au sein de ce matériau. Le fond de cet autoclave, en acier inoxydable, est rempli par un litre d'eau distillée. La température est fixée à 65 °C +/- 1 °C. Une fois en fonctionnement, l'autoclave, qui est fermée hermétiquement, présente une légère surpression de 200 mbar. Dans ces conditions, l'humidité relative est estimée à 100 %.

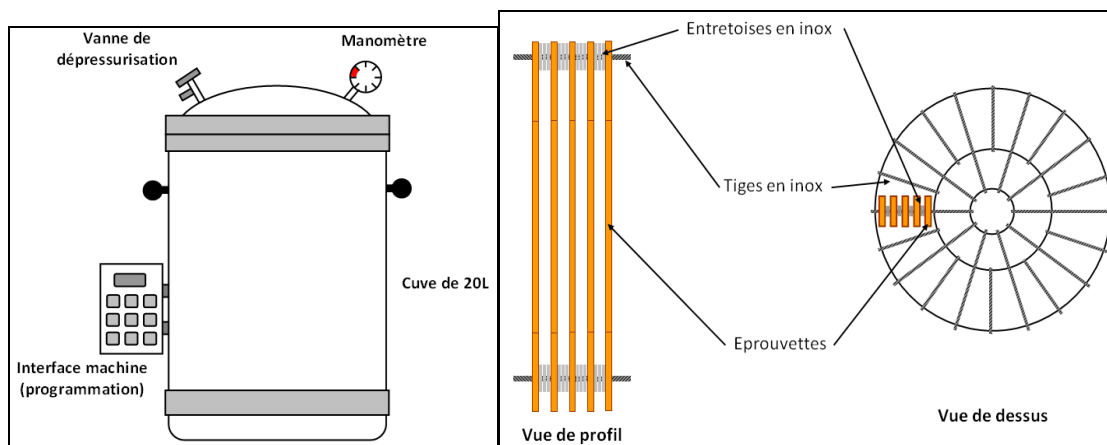
Deux trous, réalisés aux extrémités des barres haltère ébavurées, permettent de les fixer tout en empêchant leur déformation au cours du vieillissement (Figure A.13). Les barres sont fixées verticalement, au-dessus de la surface d'eau. Les temps de vieillissement réalisés sont limités aux durées suivantes : 0, 6, 24, 48, 120 et 240 h. Pour chaque temps de vieillissement de chaque type de mélange, 10 éprouvettes sont vieillis dans ces conditions.

Quand ces durées sont atteintes, les éprouvettes sont extraites de l'autoclave et l'eau condensée à leur surface est rapidement essuyée à l'aide d'un papier absorbant. Puis, les barres haltères sont pesées et placées dans une salle climatisée à 23°C pendant 72h avant d'être testées mécaniquement (traction uniaxiale et test de choc Charpy). Enfin, l'évolution de la cristallinité est également évaluée par DSC et la variation de masse molaire moyenne en nombre par CES.

Le suivi des prises en eau, réalisé à l'aide d'une balance ayant une précision de 1 mg, est exprimé par l'Equation 9 :

$$M_t(\%) = 100 * \frac{M_h - M_s}{M_s} \quad \text{(Eq.9)}$$

Où  $M_s$  et  $M_h$  correspondent respectivement à la masse à sec, avant le test de vieillissement, et la masse humide, à la fin du test.



**Figure A. 13 : Schéma d'un autoclave et positionnement des éprouvettes**

## **IV.2. Test de vieillissement sous rayonnement photochimique**

### **IV.2.1. Les sources de lumière artificielle**

Les différents équipements de vieillissement accélérés sous UV ont en commun la prise en compte de plusieurs éléments primordiaux :

- la source de lumière UV,
- un système de régulation de l'intensité lumineuse (*Verdu, 1964*) (en particulier dans le cas des lampes au xénon dont le vieillissement sur quelques centaines d'heures ne peut pas être négligé),
- un système porte-échantillons (manège) assurant l'homogénéité du flux lumineux, le flux énergétique UV (entre 300 et 400 nm) au niveau des échantillons ne devant pas être très inférieur à  $1 \text{ mW/cm}^2$ ,
- des régulations de température et d'hygrométrie parfaitement maîtrisées par l'expérimentateur.

Typiquement, les lampes de vieillissement UV tentent de reproduire la lumière du soleil. A cet effet, elles prennent pour référence des conditions « maximales », représentatives du vieillissement extérieur (irradiance de la lumière naturelle à des incidences normales, obtenue à midi, durant un solstice d'été). En fonction des lampes UV, l'utilisation de filtres est nécessaire, afin de « couper » l'irradiance des faibles longueurs d'ondes, qui sont les plus énergétiques. Ainsi les lampes UV devant reproduire l'irradiance du soleil, ont l'obligation de présenter une nette diminution vers 295 nm (Figure 16). En résumé, deux conditions sont nécessaires pour qu'une source de lumière soit utilisable pour des vieillissements

accélérés : d'une part, aucune émission ne doit être enregistrée au-dessous de 295 nm, et d'autre part, le spectre ne doit pas présenter de « trou » dans la gamme 300 à 400 nm (pour ne pas favoriser un mécanisme photochimique par rapport à un autre ayant un spectre de photosensibilité différent).

Trois types de sources UV sont particulièrement utilisés :

- les lampes **au xénon**, qui donnent une simulation solaire quasi parfaite avec un filtrage approprié afin d'éliminer les bandes sous 300 nm et se rapprocher au mieux du spectre naturel du soleil. Typiquement, les filtres correspondent à une couche de quartz à l'intérieur des lampes et en borosilicate sur l'extérieur. Les lampes les plus courantes ont des irradiances à 340 nm de 0,35 à 0,55 W/m<sup>2</sup>.
- les **lampes à vapeur de mercure** haute pression, qui ont un spectre de raies avec un fond continu important (Figure A.14) et dont l'avantage est lié au rendement énergétique élevé dans l'UV
- les **lampes fluorescentes à phosphore** émettant dans l'UV, qui ont l'avantage d'un faible coût, d'un rendement énergétique élevé dans l'UV, d'un spectre continu, mais dont le principal inconvénient est leur faible intensité lumineuse

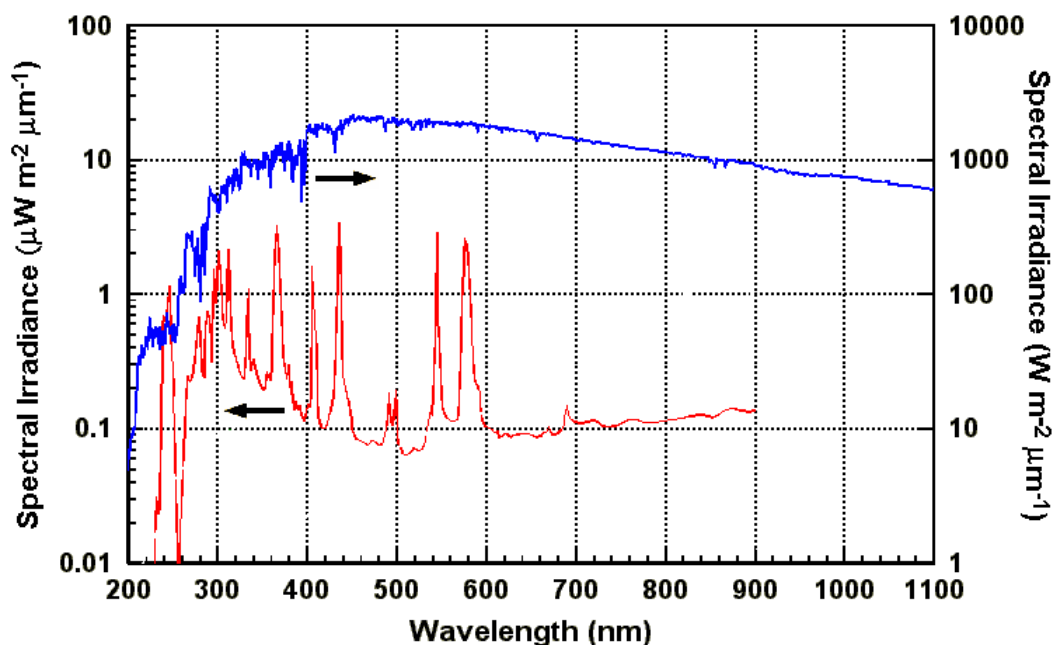


Figure A. 14 : Comparaison de l'irradiance du soleil (echelle de droite) à celle d'une lampe au mercure sans filtres (échelle de gauche)

#### IV.2.2. Tests de vieillissements photo-chimiques en conditions sèches (SEPAP)

La chambre de photo-vieillissement SEPAP 12-24 a été mise au point par le laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Clermont Ferrand en 1979 (*Lemaire, 1981*). Cette dernière est équipée de quatre lampes au mercure, de moyenne pression, de 400 W chacune. Les enveloppes de ces lampes sont en Pyrex ce qui permet de diminuer sensiblement l'irradiance des lampes en dessous de 300 nm. Les échantillons reçoivent une irradiance de 80 W/m<sup>2</sup> entre 295 et 385 nm, et, globalement de 100 W/m<sup>2</sup> (*Laurenson, 1979; Tang, 1982; Haillant, 2006*). Les échantillons sont fixés sur un portique, au centre de la chambre, tournant à une vitesse de 4 tpm. La température de cette chambre de vieillissement peut être réglée de 50 à 80 °C. Dans ce cas, la température est auto-réglée à 65 +/- 0,3 °C. Les sondes de températures de SEPAP ne permettant pas une mesure très précise de la température, un point de contact est disposé à l'arrière des films. Dans les conditions expérimentales de l'étude, des mesures d'humidité relative ont révélé des teneurs de l'ordre de 40 à 50%.

Les échantillons taillés à l'aide d'un emporte pièce sont placés sur le porte échantillon circulaire, en étant maintenus par leurs deux extrémités, de façon à ce que l'échantillon reste parfaitement vertical au cours du vieillissement.

#### IV.2.3. Tests de vieillissement photo-chimique en conditions humides (ARTACC)

La chambre de photo-vieillissement ARTACC a été mise au point par la société SEVAR (Bandol) en 1998. Cette dernière est équipée d'une lampe au Mercure de 400 W identique à celles de la chambre SEPAP. Les échantillons reçoivent également une irradiance globale de 100 W/m<sup>2</sup> et sont fixés sur un portique, circulaire, tournant autour de la lampe. La chambre de vieillissement peut-être remplie en partie d'eau.

Pour cette étude, un tiers de la chambre est rempli d'eau et la vitesse de rotation est de 6 tours par jour. Ainsi les échantillons sont irradiés pendant 4 h puis immergés pendant 2 h. La température est réglée à 45 °C dans la partie immergée et à 60 °C dans la partie émergée. Les sondes de températures d'ARTACC utilisent un échantillon de référence (PVDF) relié directement à un capteur. Aucune mesure d'humidité relative de la partie émergée n'est réalisée, cependant, dans les conditions de vieillissement humide, elle est estimée entre 60 et 70%.

Les échantillons de  $34*90\text{ mm}^2$  sont découpés à partir de films réalisés par calandrage puis fixés sur un porte éprouvette à quatre zones d'exposition, permettant d'une part, de maintenir les films de façon radiale par rapport à la lampe, et d'autre part, lors des caractérisation IRTF, de ne pas toucher l'échantillon et de pouvoir réaliser quatre mesures en des points différents.

## **Développement de mélanges à base de polylactide à durabilité contrôlée. Etude des relations microstructure/propriétés/mise en oeuvre**

**RESUME :** La thèse s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche global ayant pour objectif de développer des composites à base de polymères biodégradables. L'objectif est de parvenir à contrôler à la fois la durée de vie dans différentes conditions de vieillissement ainsi que la dégradation en fin de vie de ces matériaux. Le programme de thèse concerne plusieurs aspects de ce programme de recherche :

- l'amélioration de la résilience du polylactide (P(L)LA) par incorporation d'agents modifiants au choc ou de biopolymères à faible module d'Young tels que la poly-epsilon-caprolactone (PCL) et le poly-butylène-succinate (PBS). Dans ce dernier cas, deux voies de compatibilisation des mélanges ont été testées, par introduction d'agents de polycondensation ou de monomères photo-réticulants en présence de rayonnement gamma.
- l'étude de la résistance au vieillissement climatique (hydrolyse, oxydation thermique et photo-vieillessement) des systèmes présentant une bonne résistance au choc.
- le contrôle de la phase de fragmentation des systèmes les plus performants via l'incorporation de catalyseurs d'oxydation.

**Mots clés :** Mélange, résilience, compatibilisation, polyester, photodégradation, hydrolyse

### **Innovative polylactide based blends with controlled durability. Study of micro-structure/property/processing relationships**

**ABSTRACT :** This study is a part of a global research program aiming at developing innovative bio-composites based on biodegradable matrix (poly-lactide, poly-epsilon-caprolactone, poly-butylene-succinate) with controlled mechanical properties and life times in different weathering conditions. Besides, the blend end of life fragmentation are also studied. Different aspects of this global research program are developed in this study:

- impact resistance improvement of poly-lactide P(L)LA through the incorporation of impact modifiers and/or low Young modulus polymers such as poly-epsilon-caprolactone (PCL) and poly-butylene-succinate (PBS). Besides, for polyesters blends, two compatibilization techniques have been used through the incorporation of polycondensation agents or photo-crosslinking agents under gamma rays.
- study of weathering resistance(hydrolysis, thermal oxidation and photo-ageing) of systems having the best impact properties
- end-of-life fragmentation control of the best systems using oxidation catalysts

**Keywords :** Blend, impact properties, compatibilization, polyester, photodegradation, hydrolysis